

Lire  
la première partie  
de la thèse

# **Chapitre 4: Evolutions microstructurales du système MC2**

## **revêtu NiCoCrAlYTa**

<b>Introduction .....</b>	<b>133</b>
<b>1. Le substrat : le MC2 .....</b>	<b>134</b>
1.1. Evolution de la microstructure à cœur .....	134
1.1.a ) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa .....	135
1.1.a.i ) Courbes de fluage.....	135
1.1.a.ii ) Evolutions microstructurales : la mise en radeaux .....	136
1.1.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa .....	137
1.1.b.i ) Courbes de fluage.....	137
1.1.b.ii ) Evolutions microstructurales : la mise en radeaux .....	138
1.1.b.iii ) Evolutions microstructurales : germination et croissance de phases TCP .....	139
1.1.c ) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa .....	142
1.2. Evolution microstructurale en surface .....	144
1.2.a ) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa .....	144
1.2.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa et 1100°C-100MPa .....	145
1.2.c ) Cinétique de croissance de la zone de déplétion.....	146
<b>2. Le revêtement : le NiCoCrAlYTa .....</b>	<b>149</b>
2.1. Microstructure stabilisée aux différentes températures.....	149
2.2. Evolutions microstructurales à haute température sous chargement mécanique .....	150
2.2.a ) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa .....	150
2.2.a.i ) Evolutions microstructurales.....	150
2.2.a.ii ) Cinétique d'évolution du gradient de microstructure .....	151
2.2.a.iii ) Comparaison des résultats avec la base de donnée existante .....	153
2.2.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa .....	155
2.2.b.i ) Evolutions microstructurales.....	155
2.2.b.i ) Cinétique d'évolution .....	156
2.2.b.i ) Comparaison des résultats avec la base de donnée existante .....	157
2.2.c ) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa .....	158
<b>3. La zone d'interdiffusion : NiCoCrAlYTa / MC2 .....</b>	<b>159</b>
3.1. Microstructure stabilisée aux différentes températures.....	159
3.2. Evolutions microstructurales à haute température sous chargement mécanique .....	159
3.2.a ) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa .....	159
3.2.a.i ) Evolutions microstructurales.....	159
3.2.a.ii ) Cinétique d'évolution.....	160
3.2.a.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique .....	161
3.2.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa .....	162
3.2.b.i ) Evolutions microstructurales.....	162
3.2.b.ii ) Cinétique d'évolution .....	164
3.2.b.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique .....	165
3.2.c ) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa .....	167
3.2.c.i ) Evolutions microstructurales.....	167
3.2.c.ii ) Cinétique d'évolution.....	167
3.2.c.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique.....	168



## **Introduction**

Le système MC2/NiCoCrAlYTa est un système à gradient de microstructure évolutif dans le temps. Cette évolution du système, soumis à un vieillissement thermomécanique, est générée par l'interdiffusion des éléments d'alliage entre le revêtement et le substrat. L'effet observable, après refroidissement du système, se traduit par la formation de strates dont la microstructure est gouvernée aussi bien par la composition chimique, le temps, la température que l'état de contrainte local. Parallèlement, la microstructure à cœur du superalliage monocristallin coalesce et se met en radeaux sous contrainte. Ceci peut également affecter la microstructure de la zone d'interdiffusion. La diversité des champs thermiques et mécaniques à l'échelle d'une aube se traduit par la mise en œuvre d'une distribution de microstructures à laquelle est associée une distribution de propriétés. Bien entendu, le comportement de cet élément de structure, prédictible à microstructure constante, devient difficile à simuler dans le cas où la microstructure évolue de manière non homogène. Pour ce qui concerne le système, la caractérisation mécanique du gradient de propriétés à l'état de réception n'étant pas suffisante, il convient de le caractériser sur des états vieillis dans des conditions représentatives du fonctionnement de la pièce. Ainsi, dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour trois conditions représentatives des sollicitations thermomécaniques subies par un profil d'aube :

- 950°C-240MPa (pied de profil d'aube)
- 1050°C-140MPa (milieu de profil d'aube)
- 1100°C-100MPa (haut de profil d'aube)

Dans cette partie du mémoire, nous apporterons des éléments d'informations susceptibles d'améliorer la compréhension des mécanismes responsables de l'évolution de la microstructure des différentes zones (revêtement, zone d'interdiffusion et substrat). Plusieurs temps de maintien (50h, 100h, 150h et 240h) seront explorés afin de caractériser la cinétique de vieillissement de chaque strate constituant le système. L'effet des contraintes et des déformations sur ces cinétiques sera également exploré au cours de la vie du système. Le choix d'une durée d'exposition de 240h correspond à la fin de vie du système pour la condition 950°C-240MPa (Figure 3-9).

Raffaitin [193, 417] a étudié ce système dans la même gamme de température, pour des temps de maintiens plus longs. L'objectif visé était de dimensionner le revêtement en prenant en compte la résistance à l'oxydation et les conséquences de l'interdiffusion. L'ensemble de nos résultats sera comparé d'une part, au diagramme d'occurrence de phases établi dans le cadre de la thèse de Raffaitin et d'autre part, aux modélisations proposées par Nijdam et Sloof [160]. Dryepondt [1] a également étudié le comportement de ce système à 1050°C et comparé les cinétiques d'évolution de microstructure résultant de l'oxydation et de l'interdiffusion.

## 1. Le substrat : le MC2

A l'état de réception, la microstructure du MC2 est biphasée  $\gamma/\gamma'$  (Figure 4-2.a)). Les précipités  $\gamma'$ , cuboïdaux, sont arrangés de manière périodique dans la matrice  $\gamma$ . Cette microstructure et la morphologie des précipités  $\gamma'$  résultent de l'optimisation des traitements thermiques (de la vitesse de refroidissement du traitement « T » au traitement R2). A haute température, le chargement mécanique et l'environnement ont un impact sur l'évolution du paysage microstructural. Nous distinguerons dans la suite de cette étude les évolutions induites par l'oxydation de celles résultant de l'évolution de la composition chimique associée à l'interdiffusion entre le substrat et le revêtement. L'effet de l'oxydation intéresse essentiellement le comportement mécanique des éprouvettes ultraminces. Il s'agira, dans ce cas, de limiter les effets de l'oxydation sur la réponse mécanique intrinsèque de la microstructure choisie. En effet, comme nous l'avons mentionné précédemment, il est difficile d'empêcher la formation d'une couche d'alumine- $\alpha$ , même sous « atmosphère inerte » [37]. La croissance de la couche d'alumine- $\alpha$  à 1150°C, et donc de la zone de déplétion de phase  $\gamma'$  associée, est sensiblement la même sous argon hydrogéné que sous argon de haute pureté ou air [356]. En revanche, l'effet de l'interdiffusion intéresse le système étudié et plus particulièrement la zone de substrat qualifiée de sous couche interne.

### 1.1. Evolution de la microstructure à cœur

Que la microstructure soit coalescée ou non, au-delà de 900°C, la transformation de phase  $\gamma' \rightarrow \gamma + \gamma'$  opère et entraîne une diminution progressive de la fraction volumique de la phase  $\gamma'$  suivant une loi de type Johnson-Mehl-Avrami dépendant essentiellement de la température, du temps mais aussi du chargement mécanique [208, 418, 419]. Le chargement mécanique qui joue un rôle premier sur la morphologie des précipités semble également affecter la cinétique de cette transformation [208, 418, 419]. Outre la mise en radeaux qui a été intensément étudiée, on peut mentionner l'élargissement des couloirs  $\gamma$  qui facilite la mobilité des dislocations selon le mécanisme d'Orowan. En effet, la déformation viscoplastique est assurée par le glissement des dislocations  $a/2\langle 110 \rangle$  dans la matrice  $\gamma$  sur les plans de l'octaèdre défini par la famille de plans  $\{111\}$ . L'énergie, et donc la contrainte minimale à la propagation des dislocations, est intimement liée à la distance entre deux interphases  $\gamma/\gamma'$  selon la direction  $\langle 110 \rangle$ , soit proportionnellement à la largeur de couloir  $\gamma$ .

A l'échelle de la sous couche interne, ces mécanismes de déformation et ces cinétiques de transformation sont très probablement perturbés par l'évolution de la composition chimique résultant de l'interdiffusion entre le substrat et le revêtement. Dans ce contexte, notre objectif ici est d'apporter des éléments permettant d'améliorer la compréhension des évolutions microstructurales et de mieux appréhender leur poids dans le comportement mécanique du système.

## 1.1.a) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa

## 1.1.a.i) Courbes de fluage

La Figure 4-1 rassemble les courbes de fluage d'essais réalisés sur système et géométrie de macro-éprouvettes non standards à 950°C sous 240MPa. L'objectif de ces essais n'est pas de disposer d'une base de données mais plutôt de mettre en œuvre des gradients de microstructures susceptibles de représenter des états de vieillissement que l'on peut observer sur des pièces usagées. Les spécificités de ces éprouvettes peuvent être énoncées comme suit : Le système étudié est dissymétrique de par la présence du dépôt sur une seule face, l'autre face étant nue. De plus, le plan de symétrie de la zone utile de la macro-éprouvette est décalé d'1 mm par rapport à l'axe de traction. Ceci engendre une légère flexion de la zone utile, non souhaitée pour un test rigoureux de fluage. Cependant, cette géométrie permet de réduire le coût d'usinage et améliore le gain de matière. Le faisceau de courbes révèle une forte dispersion des courbes de fluage pour la condition 950°C-240MPa. Cependant, du fait d'une dispersion constatée par ailleurs sur des éprouvettes standards, nous ne pouvons pas attribuer ce constat à la seule géométrie employée.

Bien que dispersées, les courbes ont toujours la même allure. Ces courbes ne mettent pas en évidence trois domaines de fluage bien distincts. Les transitions entre stade primaire, secondaire et tertiaire sont très ténues. Le stade primaire est quasi-inexistant et le stade secondaire est relativement court. Le stade tertiaire est quant à lui long et progressif.

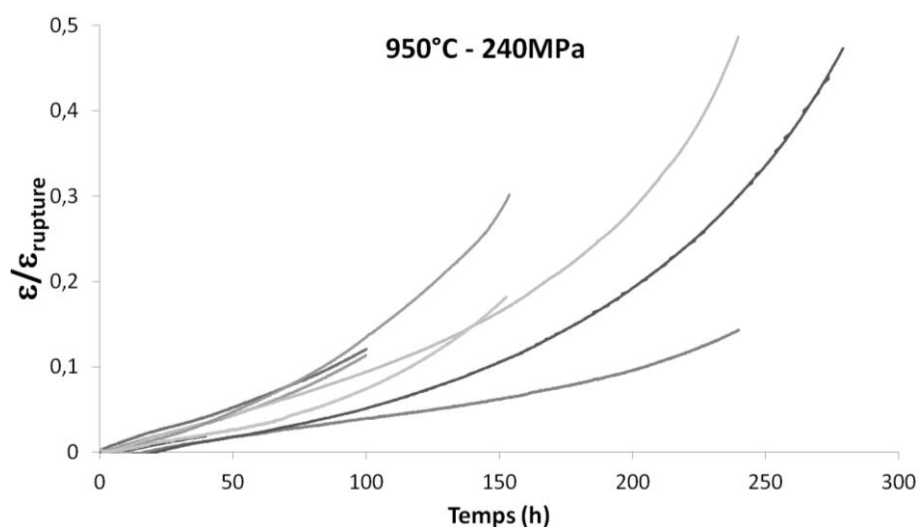


Figure 4-1 : Faisceau de courbes de fluage représentatives de la condition 950°C-240MPa (Système revêtu d'un côté, nu de l'autre)

Nous reportons cependant ce domaine viscoplastique afin de déterminer la déformation irréversible cumulée lors d'un temps de maintien. Pour chaque essai, la déformation viscoplastique totale cumulée a été calculée et mesurée après essai à la température ambiante. D'autres essais de vieillissement ont été menés mais ont conduit à une rupture prématurée. Seuls les vieillissements des macro-éprouvettes destinées au prélèvement des micro-éprouvettes sont présentés. La comparaison entre déformation mesurée à chaud/déformation mesurée à froid est présentée dans le Tableau 4-1. La plupart des déformations viscoplastiques mesurées à froid sont supérieures à celles mesurées à

haute température mais du même ordre de grandeur. Cette dispersion des résultats impose la prise en compte du couple (temps, déformation cumulée) dans l'interprétation du comportement mécanique des micro-éprouvettes qui seront prélevées dans ces gradients de microstructures.

Tableau 4-1 : Mesures comparatives de déformation viscoplastique à haute et basse température

		$\varepsilon_{viscoplastique}$ (%)	
		Haute T°C	T°C ambiante
950°C — 240MPa	Temps (h)		
	41	0,3	0,5
	50	Pb laser	0,6
	100	1,8	2,1
		1,7	1,9
	150	4,5	4,2
		2,7	2,4
	240	7,3	8,3
		2,1	2,7

#### 1.1.a.ii ) Evolutions microstructurales : la mise en radeaux

Les précipités  $\gamma'$ , initialement cuboïdaux (Figure 4-2.a)), coalescent au fur et à mesure du temps et forment des radeaux. Au bout de 41h (Figure 4-2.b)), les radeaux ne sont pas complètement formés. Les précipités non coalescés sont plus arrondis qu'à l'état de réception. Les couloirs  $\gamma$  orthogonaux à la contrainte sont plus larges que ceux parallèles. L'interface  $\gamma/\gamma'$  des radeaux est ondulée. Cela traduit l'accolement de précipités de tailles différentes. Durant la coalescence, les précipités s'allongent perpendiculairement à la contrainte. Ce phénomène, associé à l'élargissement des couloirs de matrice, traduit la diffusion d'éléments à l'interface  $\gamma/\gamma'$  entre couloirs perpendiculaires et parallèles à la contrainte. Ce mécanisme a été proposé par Blavette [334] à la suite d'analyse chimique à la microsonde atomique sur éprouvettes pré-fluées. Pour des maintiens plus longs, la microstructure est entièrement en radeaux avec une ramification déjà notable dès 100h. L'interconnexion des radeaux augmente avec le temps, comme le montre les Figure 4-2.c) et Figure 4-2.d).

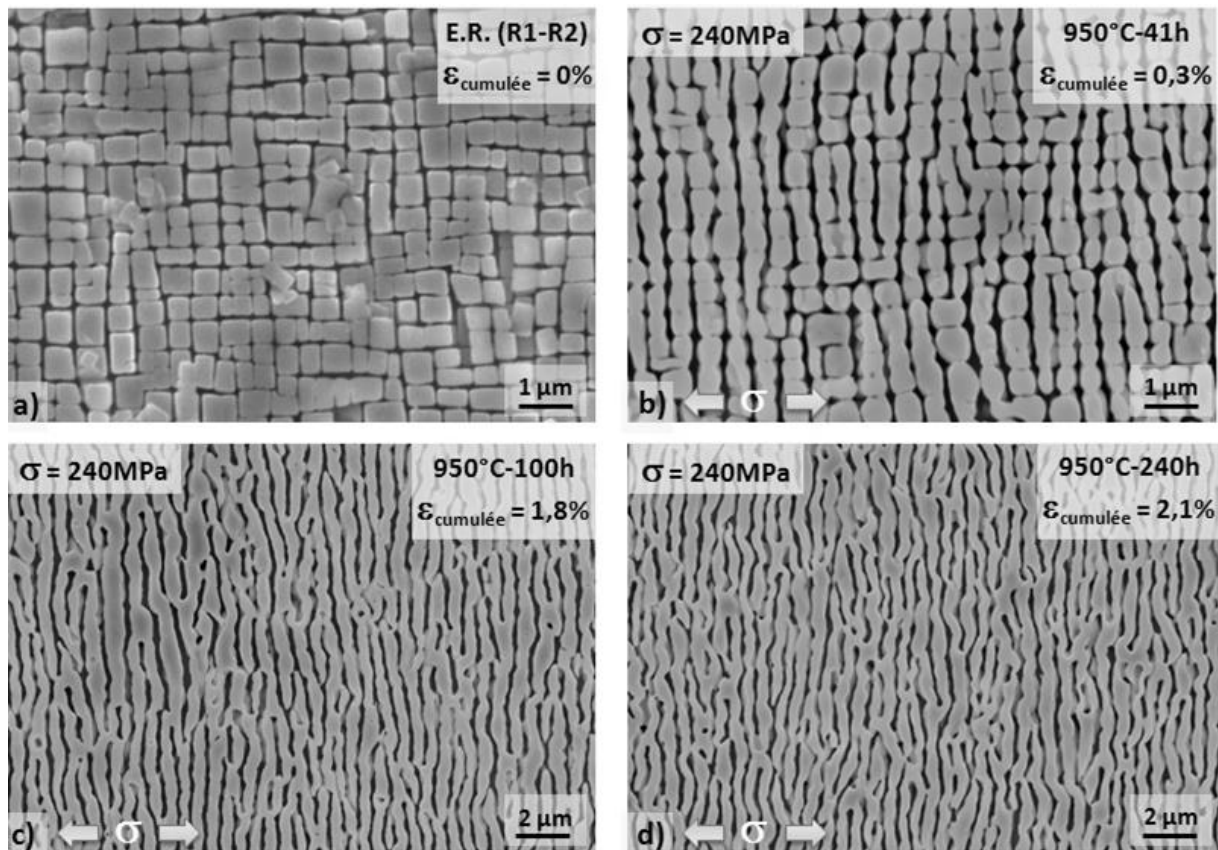


Figure 4-2 : Microstructure du substrat à 950°C-240MPa pour différents temps de maintien (Plan L-TC) : a) E.R.- $\epsilon=0\%$ , b) 41h- $\epsilon=0,3\%$ , c) 100h- $\epsilon=1,8\%$ , d) 240h- $\epsilon=2,1\%$

#### 1.1.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa

##### 1.1.b.i ) Courbes de fluage

Pour la condition de vieillissement 1050°C-140MPa, les courbes de fluage sont moins dispersées (Figure 4-3). L'allure des courbes révèle un domaine primaire relativement court (entre 5 et 10h) et abrupt (0,4 et 0,45%). La vitesse de déformation diminue ensuite fortement durant le stade secondaire. Aucune rupture prématurée n'a été constatée pour des temps de maintien inférieurs ou égaux à 240h. Aucune éprouvette n'a atteint le stade tertiaire (Figure 3-9). Les niveaux de déformation cumulée étant très semblables pour les différents temps de maintien ( $0,5\% < \epsilon_{viscoplastique} < 0,7\%$ ), nous ne présenterons pas de comparatifs de mesure dimensionnelle à « haute température » et à « température ambiante », comme nous l'avons fait pour la condition 950°C-240MPa.



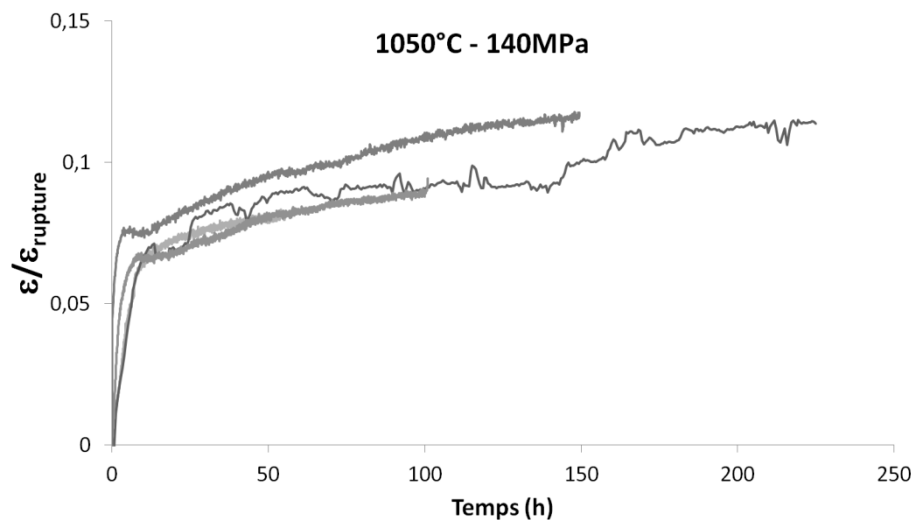


Figure 4-3 : Faisceau de courbes de fluage représentatives de la condition de vieillissement 1050°C-140MPa (Système revêtu d'un côté, nu de l'autre)

#### 1.1.b.ii ) Evolutions microstructurales : la mise en radeaux

A 1050°C sous 140MPa, la microstructure  $\gamma/\gamma'$  est en conformation « radeaux » dans sa quasi-totalité dès 50h de fluage (Figure 4-4.a)). Seuls quelques précipités  $\gamma'$ , allongés perpendiculairement à la contrainte, subsistent. Les radeaux sont cependant relativement fins au bout de 50h et s'épaississent dans le temps (Figure 4-4.a) et Figure 4-4.b)). La mesure du nombre de radeaux par unité de longueur, parallèlement à l'axe de chargement pour les deux temps de vieillissement, indique que la distance entre deux radeaux est 10% plus importante après 240h de fluage comparativement à 50h. La fraction volumique de chacune des phases n'étant pas sensée évoluer, l'épaisseur des radeaux et des couloirs semble augmenter avec le temps. La ramification des radeaux après 240h de fluage est bien plus marquée qu'après 50h.

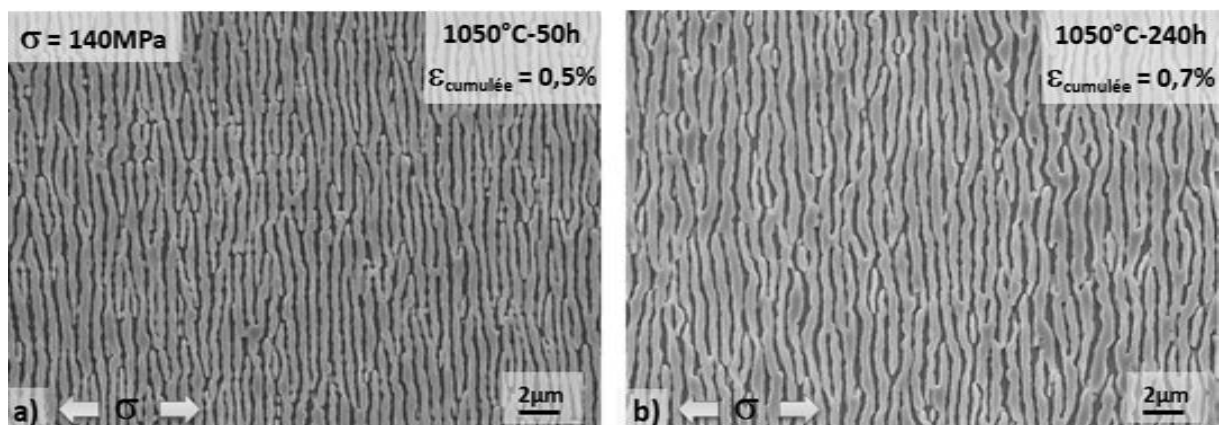


Figure 4-4 : Microstructure du substrat à 1050°C-140MPa pour différents temps de maintien (Plan L-TC) : a) 50h- $\epsilon=0,5\%$ , b) 240h- $\epsilon=0,7\%$

## 1.1.b.iii ) Evolutions microstructurales : germination et croissance de phases TCP

Lors des vieillissements à 1050°C, nous avons constaté la présence de phases  $\mu$ -TCP de type  $A_7B_6$  (Co,Fe,Ni)<sub>7</sub>(Mo,W,Cr)<sub>6</sub>. La Figure 4-5 illustre la densité de  $\mu$ -TCP dans l'épaisseur d'une macro-éprouvette, leur répartition et leur taille pour un temps de vieillissement de 240h sous chargement mécanique. Ces phases  $\mu$ -TCP, de par leur caractère fragile, affectent significativement la tenue mécanique au-delà d'une certaine fraction surfacique [244, 325, 373]. Selon la composition chimique initiale du superalliage monocristallin, le MC2 présente des domaines d'occurrence pour la précipitation de phases TCP [217]. Le nez de précipitation de ces phases, identifié via l'exploitation du diagramme TTT des nuances sensibles à la formation des phases TCP, se situe à 1050°C [244].

Sur la Figure 4-5, la partie supérieure de la micrographie correspond au côté revêtu, et la partie inférieure au côté nu. Nous pouvons constater une proportion plus importante de TCP dans la région proche de l'interface revêtue, notamment pour les faibles temps de vieillissement. Ce phénomène peut s'expliquer du fait de l'enrichissement en chrome du substrat consécutif au processus d'interdiffusion. Cependant, ce constat est très dépendant de la nature du substrat sous-jacent et, en particulier, de la présence d'une dendrite en contact avec le revêtement. En conséquence, l'enrichissement en Cr du substrat ne constitue pas un critère suffisant. Le tungstène, le molybdène et le chrome ségrégés en cœur de dendrite constitue une source périodique importante d'éléments à prendre en compte lors de cette analyse. Une analyse chimique complémentaire en coupe TC-TL (plan (001)) aurait pu nous informer un peu plus à ce sujet.

Ces phases rhomboédriques se présentent sous la forme de plaquettes très élancées et sont en relation d'épitaxie avec la matrice qui les entoure. La croissance de ces plaquettes  $\mu$ -TCP, qui se fait majoritairement parallèlement aux plans  $\{111\}_{\gamma/\gamma'}$ , justifie l'orientation des plaquettes qui avoisine les  $\pm 45^\circ$  de désorientation par rapport à l'axe de sollicitation sur une coupe selon le plan (100) (plan L-TC). La Figure 4-5 révèle principalement des orientations de  $-38^\circ / +52^\circ$  par rapport à l'axe de sollicitation, correspondant à  $\pm 45^\circ$  autour de [001] avec une désorientation cristalline d'environ  $7^\circ$  par rapport à la direction de sollicitation mécanique. Cependant, les précipités, croissant dans la même direction, ne sont pas rigoureusement parallèles. Cet écart angulaire, signe d'une réorientation cristalline locale sera abordé par la suite.

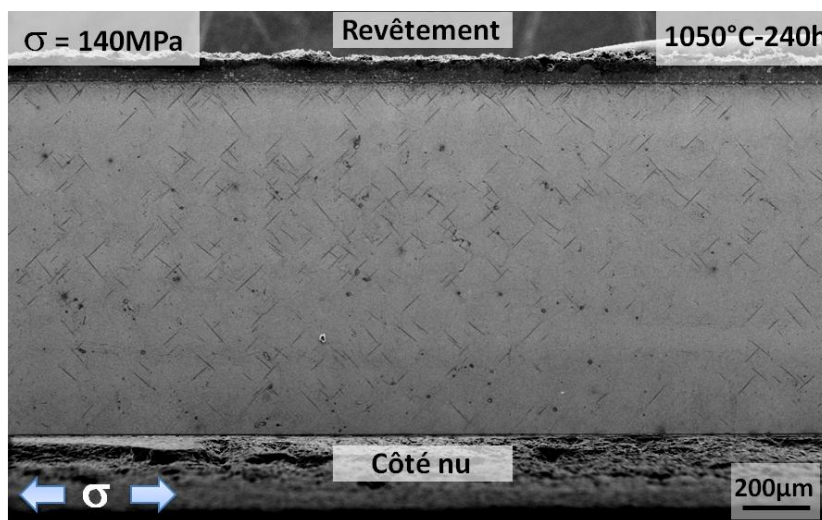


Figure 4-5 : Coupe transverse (Plan L-TC) d'une macro-éprouvette vieillie 240h à 1050°C sous 140MPa

La Figure 4-6 met en évidence l'évolution de la microstructure  $\mu$ -TCP au cours du temps dans un plan de coupe (100), i.e le plan L-TC.

Dans un premier temps, une analyse qualitative des images permet d'identifier certains aspects microstructuraux :

- Il existe une double population de précipités associant des plaquettes  $\mu$ -TCP et une précipitation fine de TCP globulaires [244].
- La densité de plaquettes  $\mu$ -TCP semble augmenter avec le temps et leur taille également.
- La forte densité de précipités globulaires au bout de 50h de maintien semble s'estomper au fur et à mesure du temps pour laisser place à la morphologie en plaquettes  $\mu$ -TCP. Ces précipités fins semblent réapparaître pour des temps plus longs.

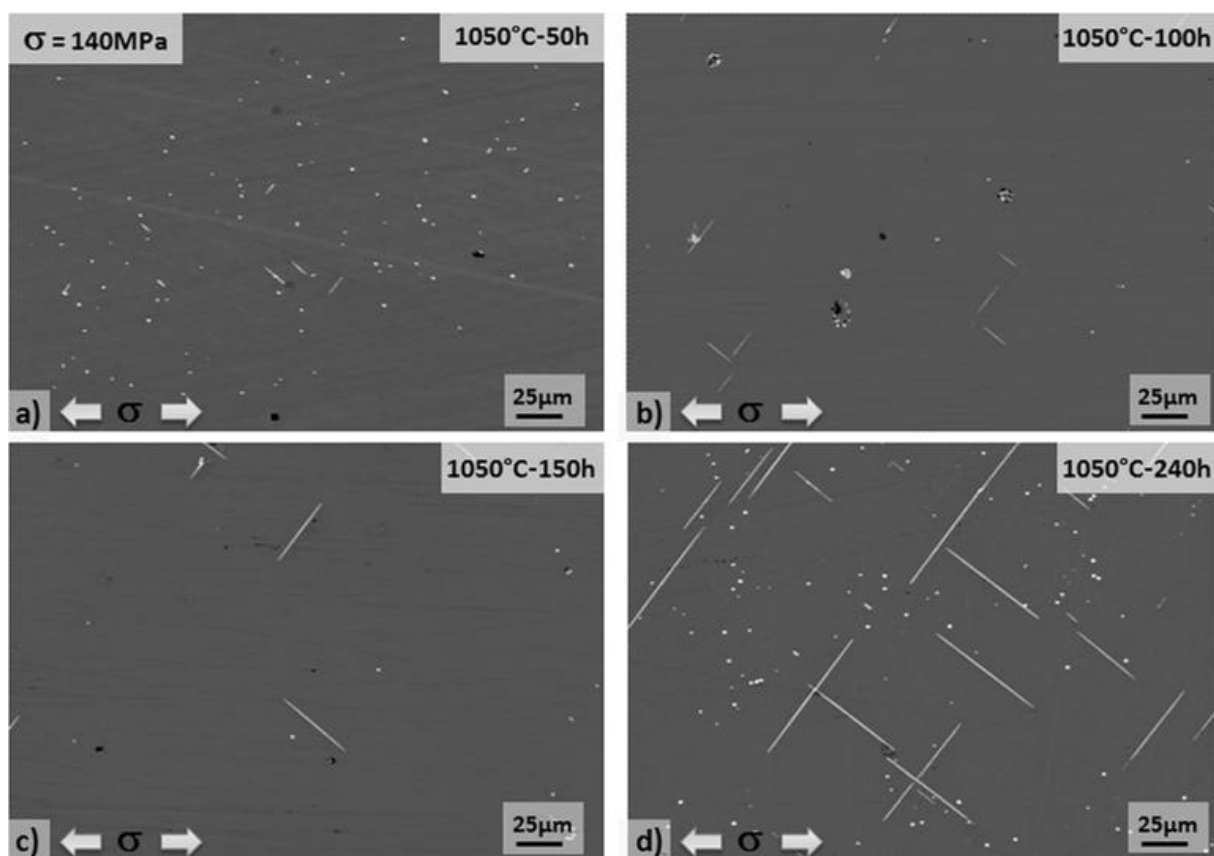


Figure 4-6 : Microstructure des phases  $\mu$ -TCP pour différents temps de maintien à 1050°C sous 140MPa (Plan L-TL) : a) 50h, b) 100h, c) 150h et d) 240h

Dans un deuxième temps, une analyse quantitative de ces précipités a été réalisée par analyses d'images. Ceci nous a permis de quantifier l'évolution dans le temps de la taille de ces phases, leur densité et leur orientation. La Figure 4-7 illustre la répartition de taille de phases  $\mu$ -TCP et  $M_6C$  pour différents temps de vieillissement. La taille de chaque phase est considérée via son diamètre de Feret. Les précipités globulaires correspondent aux précipités de petite taille ( $D_{feret} < 4 \mu m$ ). Ces précipités semblent disparaître progressivement puis grossir légèrement de 50 à 150h (Figure 4-7.a)). Néanmoins, la population de plaquettes

augmente dans le temps, aussi bien en densité qu'en taille (Figure 4-7.b)). Ces résultats traduisent l'occurrence d'un mécanisme de co-précipitation.

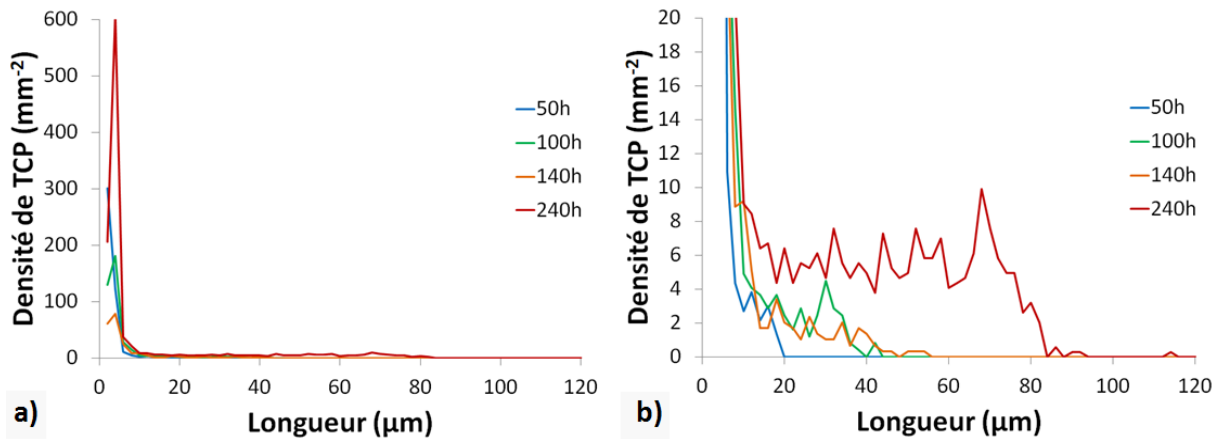


Figure 4-7 : Densité de phases  $\mu$ -TCP en fonction de leur taille (diamètre de Feret) pour différents temps de vieillissement sous contrainte (1050°C-140MPa)

Le Tableau 4-2 synthétise les résultats relatifs à la morphologie, l'occurrence et l'orientation des phases  $\mu$ -TCP en fonction du temps. Seule la population de plaquettes a été prise en compte pour l'établissement de ces statistiques. Les phases  $\mu$ -TCP ont été isolées des précipités globulaires fins via un seuil de circularité fixé à 0,15 (1 correspondant à un cercle parfait et 0 à une ligne droite de longueur infinie). La taille moyenne est biaisée par la germination/croissance en continue de nouvelles plaquettes. C'est pourquoi, il est important de mettre en regard l'évolution de la taille moyenne ( $\dot{D}_{feret}=0,17 \mu\text{m.h}^{-1}$ ) et de la taille maximale ( $\dot{D}_{feret}=0,50 \mu\text{m.h}^{-1}$ ). Considérés comme des défauts, du fait de leur caractère fragile, il est important de connaître la taille maximale de ces précipités. Ceci est un point clé à prendre en compte dans le choix de l'épaisseur d'une éprouvette ultramince. En effet, quel est l'impact du caractère traversant ou non d'une phase TCP dans l'épaisseur d'une éprouvette pour essais mécaniques ?

Tableau 4-2 : Résultats concernant la taille, la densité et l'orientation des précipités  $\mu$ -TCP.

Temps (h)		50h	100h	150h	240h
Taille (μm)	Moyenne	10,9	18,4	19,3	42,6
	Ecartype	3,6	9,6	11,7	21,9
	Min	5,1	4,4	4,8	4,4
	Max	17,9	41,7	52,9	113,3
Densité (mm-2)		18,3	49,9	43,6	213,2
Orientations principales (°)		51,7	52,1	52,3	52,4
		-39,5 (42%)	-38,3 (40%)	-38,4 (43%)	-38,4 (52%)

Précédemment, nous avons mentionné des désorientations entre phases  $\mu$ -TCP croissant dans la même direction (Figure 4-5 plan (100), plan TC-L). Du fait de la croissance en épitaxie de cette phase, on peut l'utiliser comme un repère cristallographique local. Ainsi, il est possible d'associer aux désorientations observées une réorientation locale de réseau cristallin autour des phases TCP. Ceci n'a pas été observé sur des matériaux ne présentant pas de phases  $\mu$ -TCP. L'incompatibilité de déformation autour de ce composite  $\mu$ /matrice  $\gamma/\gamma'$  génère un champ de contraintes locales perturbé, pour ainsi dire d'accumulation de contraintes. Le-Graverend a modélisé ce champ de contraintes autour d'un TCP et a pondéré l'effet de cette phase sur l'endommagement globale de l'alliage [179, 180]. De plus, les champs de contraintes locaux autour d'un TCP induisent un dipôle de concentration de contraintes pouvant mener à la rotation des TCP et du réseau  $\gamma/\gamma'$ . Cette accumulation de contrainte modélisée en statique peut se relaxer au cours du temps du fait d'une vitesse de fluage accrue avec la contrainte (exposant de la loi de Norton aux alentours de 10) ou peut participer à la réorientation de la phase  $\mu$ -TCP. L'analyse d'images dans le plan TL-L, ne permet pas de conclure à ce sujet.

#### 1.1.c) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa

A 1100°C-100MPa, hormis pour ce qui concerne les phases  $\mu$ -TCP qui ne semblent pas se développer dans ces conditions de vieillissement, les évolutions microstructurales sont très proches de celles rencontrées à 1050°C. C'est pourquoi nous ne détaillerons pas les évolutions microstructurales à cœur sous chargement mécanique.

Cependant, un autre constat, déjà connu dans la littérature a été réalisé. La ségrégation chimique accompagnant la croissance dendritique, toujours présente suite aux traitements thermiques standards, conduit à des morphologies et tailles de précipités différentes entre cœur de dendrite, bras secondaires et espaces interdendritiques, à l'état de réception comme sur les états vieillis [211]. Faute de temps, nous ne nous sommes pas intéressés à ces aspects sur la microstructure en radeaux. Pour ce qui concerne l'état de réception, nous avons remarqué de fortes différences microstructurales après un maintien d'une heure à 1100°C sans chargement mécanique. La Figure 4-8 témoigne des différences de taille de précipités dans une région dendritique et interdendritique pour un maintien d'une heure à 1100°C suivi d'une trempe à l'azote liquide. Ces microstructures sont caractéristiques de celles présentes durant le régime primaire d'un essai de fluage. En plus des différences de taille, la morphologie des précipités évolue d'une zone à une autre. Au cœur des dendrites, les précipités ont une forme cubique très régulière et les bords des précipités sont lisses (Figure 4-8.a)). Cette morphologie est très proche de l'état de réception R1/R2. Dans un espace interdendritique, la morphologie des précipités est plus affectée par le traitement thermique. Les précipités sont plus arrondis et les bords semblent plus dentelés (Figure 4-8.b)).

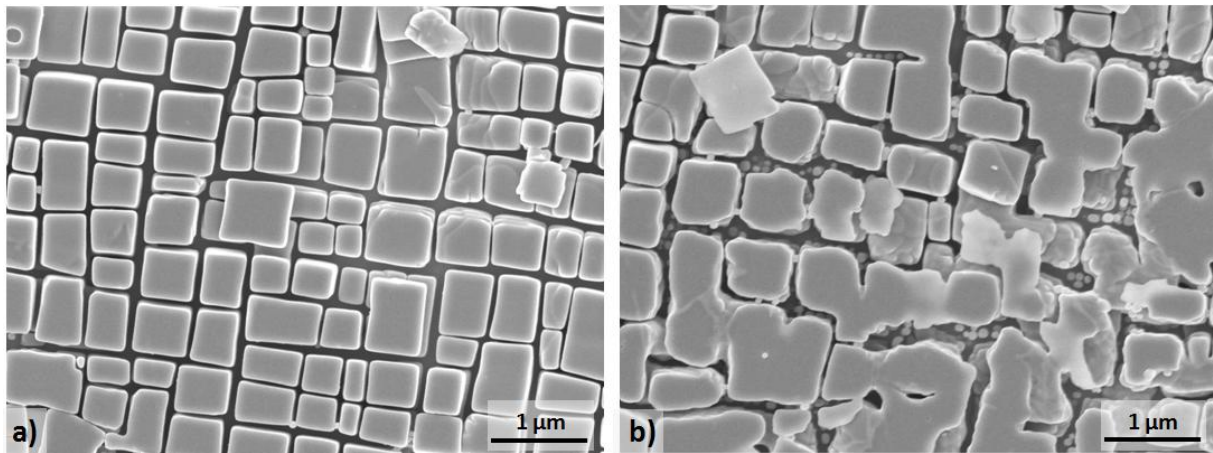


Figure 4-8 : Microstructure  $\gamma/\gamma'$  d'un MC2 vieilli 1100°C-1h : Micrographie MEB en électrons secondaires après attaque positive : a) Cœur de dendrite, b) Espace interdendritique

Suite à ces observations sur l'échantillon 1100°C-1h, nous avons réalisé une série d'images au MEB en grossissement  $\times 10000$  de manière à avoir une résolution suffisante pour bien distinguer les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  par analyse d'image et réaliser une analyse statistiquement représentative sur une zone comprenant au moins 250 précipités. Les images ont été obtenues en électrons secondaires à l'aide d'un microscope électronique à balayage LEO435VP à 10kV avec un courant d'émission de 99pA. Ces 50 clichés ont été régulièrement espacés de manière à corrélérer la fraction volumique, la taille des précipités et la largeur de couloir en fonction de sa position sur le motif dendritique. Très peu de différences ont été constatées après analyse d'images pour la proportion surfacique  $\gamma'/\gamma$  entre dendrite ( $48,5 < f_{\gamma'}(\%), < 60,6$  et  $f_{\gamma'/\gamma}$  moy (%) = 53,5) et espace interdendritique ( $46,3 < f_{\gamma'}(\%), < 61,2$  et  $f_{\gamma'/\gamma}$  moy (%) = 53,4). Cependant, des écarts notables de taille des précipités et de largeurs de couloirs ont été constatés (Figure 4-9). Les tailles de précipités ( $e$ ) et les couloirs ( $w$ ) sont plus larges dans les espaces interdendritiques ( $320,4 < e_{\gamma'}(\text{nm}) < 382,7$  et  $e_{\gamma'}$  moy (nm) = 346,0) qu'en cœur de dendrite ( $310,1 < e_{\gamma'}(\text{nm}) < 335,9$  et  $e_{\gamma'}$  moy (nm) = 321,2).

Ce niveau d'hétérogénéité doit également être pris en compte lors de la réalisation des éprouvettes ultraminces.

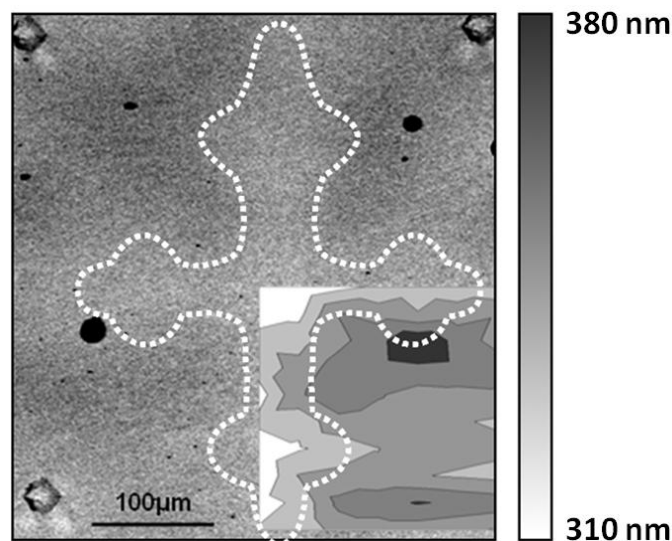


Figure 4-9 : Répartition de la taille des précipités  $\gamma'$  à l'échelle dendritique après vieillissement (1100°C-1h sans contrainte : Plan TL-TC)

## 1.2. Evolution microstructurale en surface

A haute température (>950°C) et sous atmosphère oxydante, les superalliages monocristallins sont aluminifères non exclusif [37, 420]. De ce fait, une couche d'alumine protectrice, mais aussi d'autres oxydes à croissance rapide participent à la formation de la couche d'oxyde. La contribution majeure est tout de même la formation de l'alumine  $\alpha$ , qui induit un appauvrissement en aluminium proche de la surface du superalliage. Remarquons que la formation d'une phase spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  entraîne également l'appauvrissement en Al du substrat. En dessous d'une certaine teneur en aluminium, qui dépend de la température considérée, la phase  $\gamma'$  n'est plus stable à haute température. Ceci amène donc à la formation d'une zone de déplétion en phase  $\gamma'$ , soit un domaine monophasé  $\gamma$ . L'objet de notre étude n'est pas de caractériser le gradient de propriétés mécaniques lié à l'oxydation d'un superalliage nu mais nous devons éviter ou prendre en compte ce phénomène lors de la caractérisation mécanique d'éprouvettes minces.

### 1.2.a) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa

A 950°C, la croissance de la zone de déplétion liée à l'oxydation est relativement faible (3 à 5 rangées de précipités  $\gamma'$  (Figure 4-10)). Les macro-éprouvettes ont été sablées côté revêtement mais uniquement rectifiées côté MC2-nu. Les contraintes résiduelles sont ainsi plus faibles que pour le sablage. C'est pourquoi, une zone perturbée (zone coalescée parallèle à la surface) apparaît sur une profondeur d'environ 15  $\mu\text{m}$  (20  $\mu\text{m}$  environ proche de l'interface substrat-revêtement). Cette zone est encore présente après 41h de vieillissement thermomécanique à 950°C-240MPa (Figure 4-10.a)), c'est-à-dire pour une durée ne permettant pas la coalescence et mise en radeaux généralisée dans le substrat. Pour des temps de vieillissement plus longs, l'épaisseur de cette zone perturbée diminue et les précipités initialement parallèles à l'interface, que l'on appellera « radeaux horizontaux », tendent à se réorienter perpendiculairement au chargement appliqué. Cette zone affectée semble être consommée par le front de transformation affectant le substrat du fait de la contrainte imposée. De plus, nous pouvons constater la présence d'un autre type de transformation non sans importance, il s'agit d'un début de croissance cellulaire. Dans le cas de notre système, cette croissance est assez lente. La croissance d'une cellule avoisine la centaine d'heure voire plus à 950°C (Figure 4-10.c)). Elle est certainement intimement liée à l'état de contrainte résiduel induit par l'étape de rectification (ou de sablage).



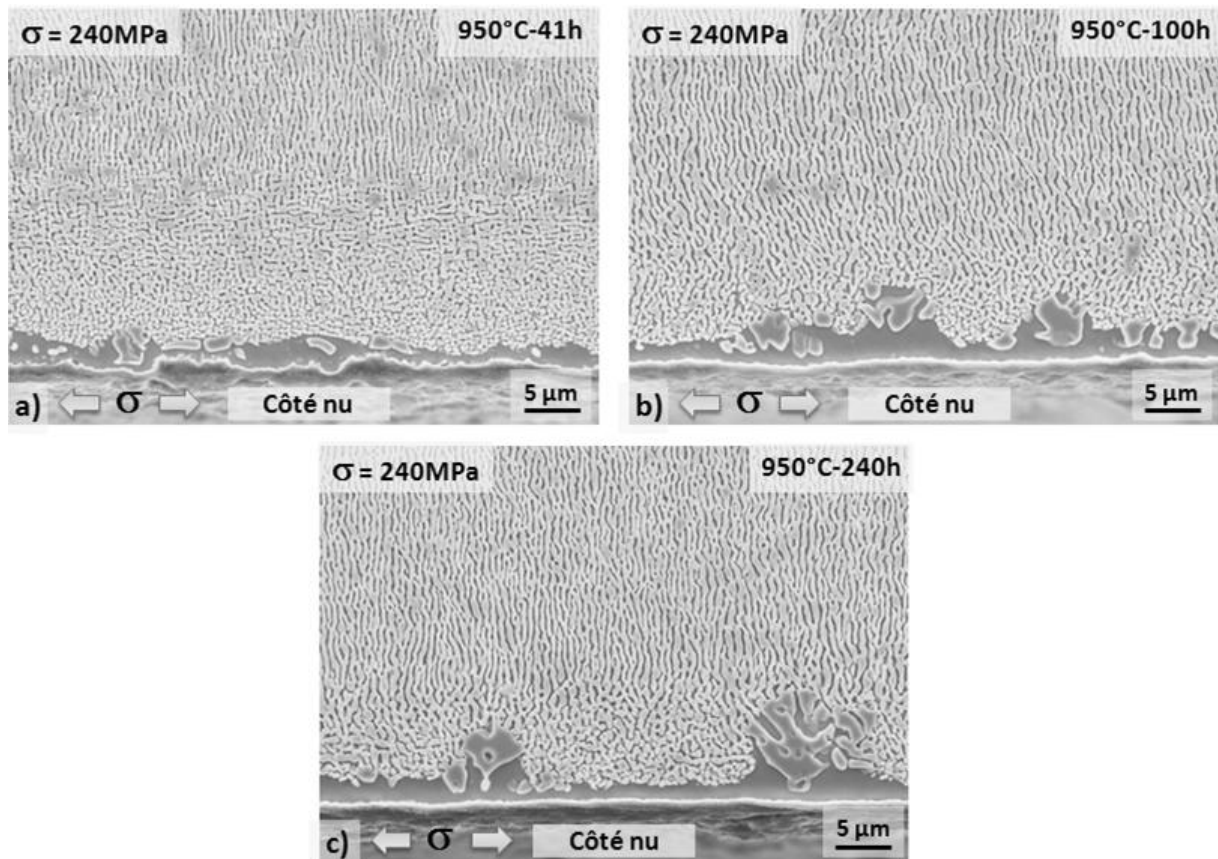


Figure 4-10 : Microstructure du substrat affecté par l'oxydation avec chargement mécanique (Plan L-TC) : a) 950°C-41h, b) 950°C-100h, c) 950°C-240h.

#### 1.2.b) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa et 1100°C-100MPa

L'évolution microstructurale de la zone de déplétion est très similaire pour les vieillissements à 1050°C et 1100°C (Figure 4-11). A ces températures, seules les cinétiques de croissance diffèrent. L'épaisseur de zone affectée est ainsi plus faible à 1050°C qu'à 1100°C à temps de vieillissement égal. Les Figure 4-11.a) et Figure 4-11.b) ne représentent pas le même temps de maintien. Néanmoins la zone affectée à 1100°C (140h) est trois fois plus importante qu'à 1050°C (100h). En prenant en compte la croissance parabolique de cette zone, nous estimons une cinétique 2,5 fois plus élevée à 1100°C comparativement à celle relative à un maintien à 1050°C. Outre l'épaisseur de cette zone de déplétion, nous avons noté une précipitation secondaire, liée au refroidissement, dessinant des grains (Figure 4-11.b)). Une recristallisation cellulaire plus marquée à ces températures dans cette zone de déplétion, liée à l'état de contraintes résiduelles provoqué par l'usinage (rectification), est suggérée. La microstructure initialement coalescée, parallèlement à la surface du substrat, a entièrement disparue dès 50h de vieillissement. Ce constat confirme la consommation de la microstructure coalescée de type P par celle de type N induite par le chargement mécanique.



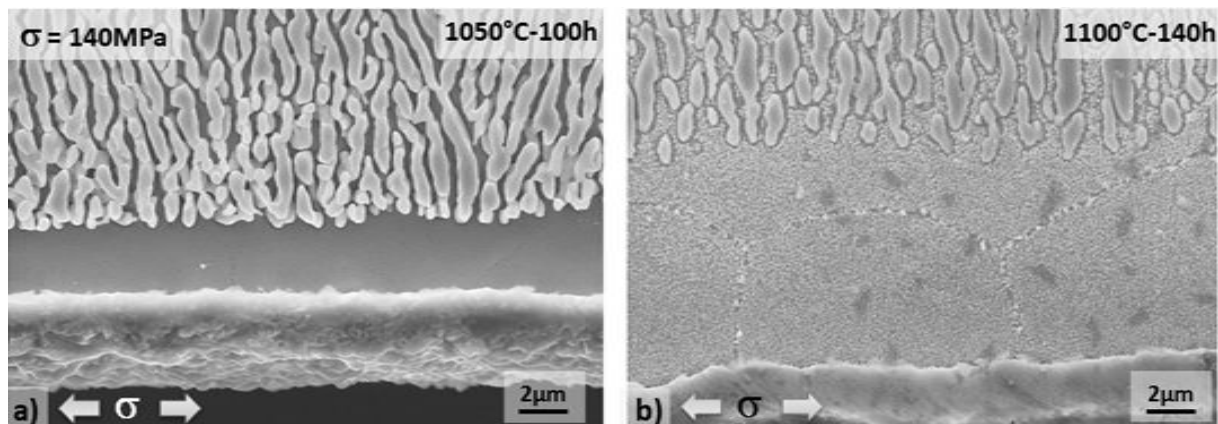


Figure 4-11 : Microstructure du substrat affecté par l'oxydation avec chargement mécanique (Plan L-TC) : a) 1050°C-100h, b) 1100°C-140h

### 1.2.c) Cinétique de croissance de la zone de déplétion

L'analyse d'images est un moyen permettant de quantifier sur différents clichés l'épaisseur moyenne de la zone de déplétion. En effet, mesurer la surface de la zone de déplétion et la diviser par la largeur du cliché permet d'obtenir l'épaisseur moyenne de cette zone pour chaque image. Nous avons effectué ces analyses pour les trois températures afin d'estimer les constantes paraboliques apparentes correspondant à la progression de la concentration seuil en aluminium pour l'équilibre  $\gamma + \gamma' \rightarrow \gamma$  (Figure 4-12). A 950°C, nous ne prenons pas en compte la croissance cellulaire dans cette zone affectée.

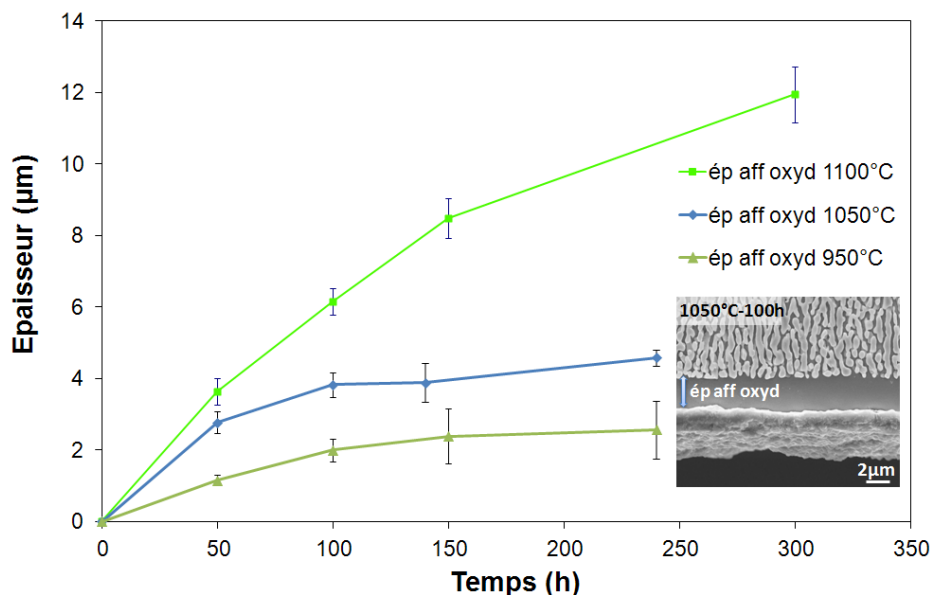


Figure 4-12 : Evolution de l'épaisseur de la zone de déplétion en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement dans l'air du laboratoire.

Les constantes paraboliques apparentes ( $\text{ép}_{aff\ oxyd}^2(t) = k_{app}.t$ ) pour 950°C, 1050°C et 1100°C sont respectivement  $3,2.10^{-2} \mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}$ ,  $11.10^{-2} \mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}$  et  $44.10^{-2} \mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}$ . Nous nous sommes servi des résultats de Dryepontd [1] de manière à déterminer une loi parabolique à 1050°C pour le MC2 et à la comparer à celle déterminée dans notre étude. A l'instant  $t=0$ , Dryepontd a constaté une zone de déplétion de 5  $\mu\text{m}$  due aux traitements thermiques R1-R2. En prenant en compte cette épaisseur initiale  $\text{ép}_{aff\ oxyd}^2(t) -$

$\dot{e}p_{aff\ oxyd}^2(0) = k_{app} \cdot t$ , nous retrouvons une constante parabolique de  $14.10^{-2} \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ , très comparable à celle que nous avons trouvée.

La croissance de la zone de déplétion en précipité  $\gamma'$ , fruit de la formation d'une couche d'oxyde externe plus riche en aluminium que le substrat, peut s'écrire en fonction du temps et de la température selon la relation suivante :

$$\dot{e}p_{aff\ oxyd}^2(t) = k \cdot t = k_o e^{-Q/RT} \cdot t$$

Nous avons calculé les coefficients  $k_o$  ( $0,60 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $Q$  ( $229.10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). D'un point de vue mécanique, l'oxydation des éprouvettes de type « paroi mince » donne lieu à une rupture prématurée et à une vitesse de fluage secondaire plus importante comparativement à un essai sur éprouvette massive. De ce fait, il est possible d'estimer le dommage mécanique induit par l'oxydation en calculant une contrainte effective correspondant aux constantes d'essais obtenues sur éprouvettes de type paroi mince [421]. En poursuivant cette approche, le calcul de la contrainte effective permet de déduire une réduction de section d'éprouvette pour chaque essai et ainsi d'accéder à une épaisseur d'éprouvette affectée mécaniquement par l'oxydation. Cette approche a également été employée lors de la thèse de Dryepondt [1]. On peut identifier l'impact de l'oxydation à haute température sur la réponse en fluage du MC2 nu selon une loi parabolique de type  $\dot{e}p_{oxyd\ fluage}^2(t) = k \cdot t = k_o e^{-Q/RT} \cdot t$ . Le coefficient  $k_o$  est de deux ordres de grandeur plus grand que l'évolution de la zone affectée. Autrement dit, l'impact de l'oxydation sur la réponse mécanique (en fluage) est 10 fois plus important que l'épaisseur visible de microstructure affectée par l'oxydation. Ce résultat semble montrer que la dissolution des précipités  $\gamma'$  ne suffit pas à expliquer l'effet de l'oxydation sur le fluage du superalliage nu, comme l'a constaté Dryepondt [1]. En effet, la genèse de lacunes induites par l'oxydation cationique et leur injection dans le métal peuvent permettre la montée des dislocations lors des mécanismes de déformation et ainsi une vitesse de déformation viscoplastique plus élevée.

### Synthèse

*La caractérisation du substrat a permis de mettre en avant différentes évolutions microstructurales aussi bien à cœur qu'en surface. La mise en radeaux opère à cœur et le pompage de l'aluminium lors de l'oxydation engendre une zone de déplétion monophasée  $\gamma$  en surface. Du fait des contraintes induites lors de l'usinage, une microstructure  $\gamma/\gamma'$  en radeaux parallèles à la surface est observée en surface à l'état de réception.*

*Il nous semble important de garder en mémoire les points suivants pour la compréhension de la suite de ce chapitre :*

*A 950°C, la mise en radeaux de type N n'est pas complète à cœur au bout de 41h. C'est la raison pour laquelle une zone perturbée  $\gamma/\gamma'$  en radeaux de type P est toujours présente en surface pour cette condition de vieillissement. Pour des temps d'exposition plus long, la mise en radeaux de type N est totale et la microstructure initialement de type P en surface prend des orientations intermédiaires et l'épaisseur de cette zone semble diminuer au cours du temps.*

*Une croissance cellulaire a été constatée au niveau de la zone affectée par l'oxydation du fait des contraintes résiduelles liées à l'usinage.*

*La mise en radeaux et la microstructure de la zone de déplétion à 1050°C et à 1100°C sont très similaires.*

*Les cinétiques de croissance de la zone affectée par l'oxydation sont quantifiées de manière à estimer leurs conséquences sur la réponse mécanique de micro-éprouvettes.*

*A 1050°C, nous avons constaté la présence de phases  $\mu$ -TCP pouvant atteindre 100  $\mu\text{m}$  de long au bout de 240h. Nous avons quantifié l'évolution de leur taille en fonction du temps de maintien pour statuer sur l'épaisseur optimale des micro-éprouvettes à étudier (TCP traversant ou non).*

*A 1100°C, nous avons constaté une différence de morphologie et de taille de précipités  $\gamma'$  entre une région dendritique et interdendritique pour un maintien d'une heure, sans contrainte imposée. Ceci amène à envisager une différence de comportement mécanique entre dendrites et espaces interdendritiques. Les mécanismes de déformation contrôlant le comportement du matériau vieilli sont supposés différents entre 1050°C (rôle des phases TCP) et 1100°C (hétérogénéité de comportement dendrite/interdendrite).*

## 2. Le revêtement : le NiCoCrAlYTaNi

Le revêtement a pour vocation de protéger le substrat des agressions environnementales (oxydation à haute température mais également corrosion à plus basse température). Dans la gamme de température considérée, le revêtement développe une couche d'alumine. L'oxydation sélective de l'aluminium induit la formation d'un profil de concentration croissant de la surface du revêtement vers le substrat. Cependant, comme nous l'avons précédemment mentionné, le revêtement et le substrat n'ont pas la même composition chimique de sorte que les éléments d'alliage constitutifs des deux matériaux interdiffusent. Un deuxième flux de matière est donc à prendre en considération. Ces deux fronts de diffusion planaire engendrent différentes strates de microstructure.

### 2.1. Microstructure stabilisée aux différentes températures

Afin de déterminer la microstructure « initiale » du revêtement à haute température, nous avons réalisé de courts maintiens d'une heure à 950°C, 1050°C et 1100°C sous air de laboratoire, sans chargement mécanique appliqué. Les différentes microstructures obtenues sont présentées sur la Figure 4-13 et sont comparées à celle correspondant à l'état de réception (E.R.), détaillée dans le chapitre 3 (Partie 1.4.b)). A 950°C, la microstructure du revêtement est très similaire à celle observée dans l'état de réception (Figure 4-13.a) et Figure 4-13.b)). La microstructure est majoritairement  $\beta/\gamma/\gamma'$  avec une fine dispersion de carbures (Ta,Ti)C. Des précipités de phase  $\alpha$ -chrome, accolés aux phases  $\beta$  et  $\gamma$ , sont également présents. L'occurrence de cette phase peut être liée à la transformation de phase  $\gamma \rightarrow \gamma + \gamma' + \alpha$ , le chrome étant peu soluble dans la phase  $\gamma'$ . De plus, la solubilité du chrome est relativement faible dans la phase  $\beta$ . Le chrome peut ainsi être rejeté par la phase  $\beta$  et former des précipités  $\alpha$ -chrome juxtaposés à la phase  $\beta$ . A cette température, la forte proportion de la phase  $\beta$  en surface est encore notable car à cette température la cinétique de croissance de l'alumine est lente. Sur la Figure 4-13.b), nous pouvons noter des débris de grains et une porosité accrue en extrême surface. A cet endommagement peut être associé un abattement des propriétés mécaniques de cette zone. Cette perte de cohésion en extrême surface est également observable sur les Figure 4-13.c) et d), correspondant respectivement aux microstructures stabilisées à 1050°C et 1100°C. La forte rugosité est probablement la marque d'un arrachement de particules de CrAlYTaNi lors du polissage. A ces deux températures, la microstructure associée est  $\beta/\gamma/\alpha$ -chrome avec une dispersion de précipités (Ta,Ti)C plus grossière. La disparition de la phase  $\gamma'$  a déjà été mentionnée par Raffaitin [193] pour de faibles temps d'exposition à 1050°C et à 1100°C. Ceci s'explique par la diminution du domaine de stabilité de cette phase à plus haute température, contrairement aux phases  $\beta$  et  $\gamma$  [422]. La proportion surfacique de phase  $\beta$  semble plus faible à 1100°C, comparativement à 1050°C et 950°C. Les coupes isothermes du diagramme ternaire Ni-Cr-Al de Taylor et Floyd montrent une expansion plus importante du domaine de stabilité de la phase  $\gamma$  comparativement à  $\beta$ . Ceci peut expliquer le constat précédent. La faible proportion de phase  $\beta$  observée en extrême surface sur la Figure 4-13.d), nous évoque un effet de l'oxydation, même pour un temps d'exposition court à haute température. Hormis la présence de la phase  $\alpha$ -chrome et de (Ta, Ti)C, les microstructures 950°C-1h et 1100°C-1h sont en accord avec le diagramme d'occurrence des phases établi par Raffaitin [193]. La microstructure du revêtement à 1050°C-1h est biphasée  $\beta/\gamma$  alors que le diagramme d'occurrence prévoit  $\beta/\gamma/\gamma'$  mais à proximité du diagramme  $\beta/\gamma$  en prolongeant les frontières des domaines identifiées par Raffaitin. Ceci peut être lié à

la composition chimique du dépôt qui peut, tout en respectant les spécifications relativement tolérantes, évoluer d'un dépôt à un autre.

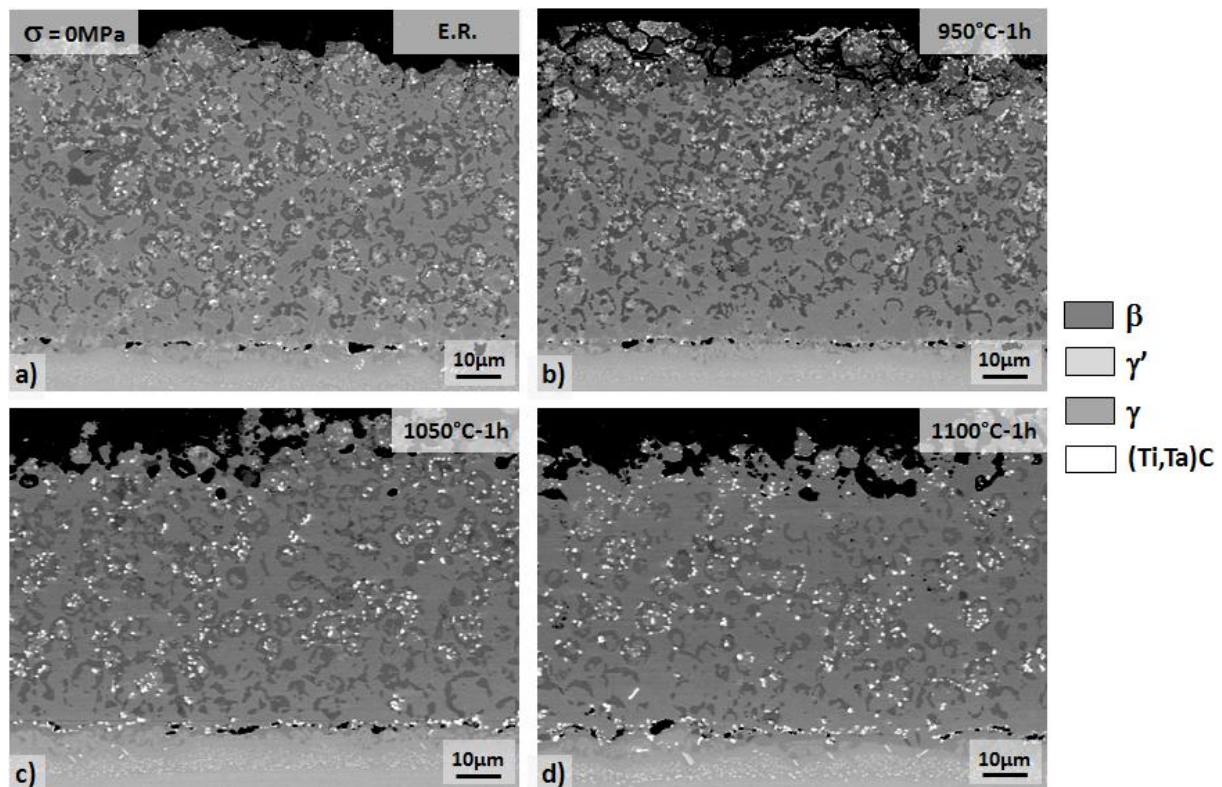


Figure 4-13: Microstructure du revêtement sans chargement mécanique (Plan L-TC) :  
a) Etat de réception, b) 950°C-1h, c) 1050°C-1h, d) 1100°C-1h

## 2.2. Evolutions microstructurales à haute température sous chargement mécanique

### 2.2.a) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa

#### 2.2.a.i) Evolutions microstructurales

Rappelons tout d'abord que la microstructure stabilisée thermodynamiquement à 950°C est triphasée  $\beta/\gamma/\gamma'$ . Du fait des deux fronts de diffusion (oxydation et interdiffusion) la microstructure va évoluer mais reste tout de même  $\beta/\gamma/\gamma'$  pour des maintiens de 240h (Figure 4-14). Ce premier résultat est en accord avec les observations de Raffaitin. Nous notons toujours à cette température la présence de précipités de phase  $\alpha$ -chrome. Les deux fronts de diffusion génèrent un gradient de microstructure qui peut être divisé en trois domaines de microstructures homogènes. Un domaine  $\beta/\gamma/\gamma'$  à cœur entouré de deux domaines  $\gamma/\gamma'$ . Les frontières de ces domaines suivent l'ondulation de la surface ou de l'interface. Cette observation illustre l'aspect unidirectionnel du processus de diffusion responsable de l'évolution des microstructures. Le domaine triphasé  $\beta/\gamma/\gamma'$  est un témoin de durée de vie résiduelle du revêtement. Il peut être utilisé pour le dimensionnement d'un revêtement de type MCrAlY. Après 240h à 950°C, le revêtement est donc toujours le siège de flux de matière liés à l'oxydation et à l'interdiffusion. La forte rugosité de surface ou encore la décohésion des grains de surface occulte la présence d'un bandeau monophasé  $\gamma$  observé par Raffaitin en extrême surface.

Il apparaît clairement que les zones  $\gamma/\gamma'$ , témoins du niveau de consommation du réservoir d'aluminium s'étendent en fonction du temps de maintien. De plus, la fraction surfacique de phase  $\gamma'$  est plus importante dans le domaine  $\gamma/\gamma'$  que dans le domaine  $\beta/\gamma/\gamma'$  qui, quant à lui, s'enrichit en phase  $\gamma'$  au détriment de la phase  $\beta$  au cours du temps. Nous pouvons également constater une forte diminution de précipités (Ti,Ta)C au bout de 41h et une totale disparition à partir de 50h. Ceci peut s'expliquer par le fait que le titane et le tantale sont nettement plus solubles dans la phase  $\gamma'$  que dans la phase  $\beta$ .

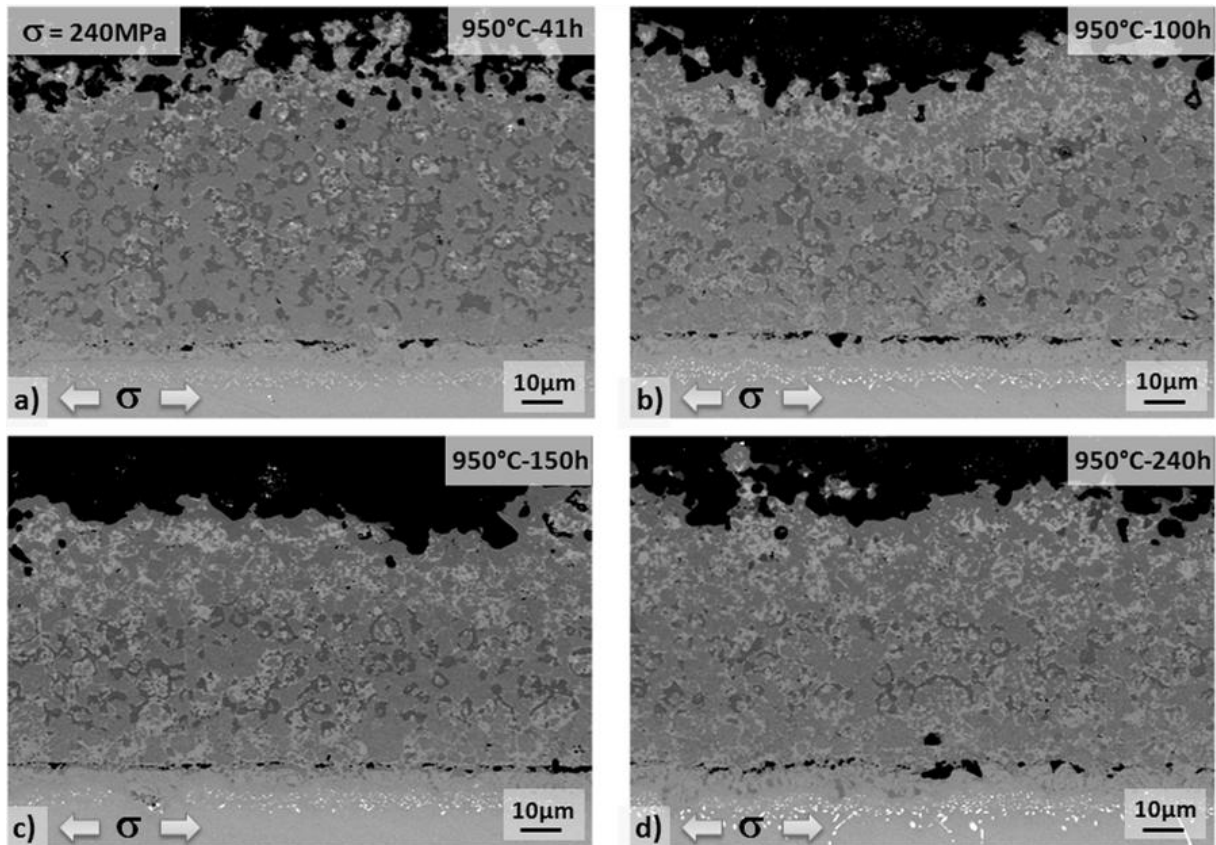


Figure 4-14 : Microstructure du revêtement à 950°C-240MPa pour différents temps de maintiens (Plan L-TC) : a) 41h, b) 100h, c)150h, d) 240h

#### 2.2.a.ii ) Cinétique d'évolution du gradient de microstructure

Hormis l'emploi de peintures thermosensibles, il est très délicat d'instrumenter une aube de turbines de manière à estimer son histoire thermique. De plus, les tests avec des peintures thermosensibles ne permettent de savoir que si, localement, la température a dépassé ou non la température de virage de couleur. Il est ainsi nécessaire de multiplier les essais et les peintures de façon à dessiner le champ thermique d'un profil d'aube. Une autre technique réside dans l'identification de phases présentes dans le revêtement ou encore au sein même du substrat. Raffaitin a fourni un outil de mesure utile via le diagramme d'occurrence de phases établi durant sa thèse. Ce diagramme a été complété par Turbomeca-Safran et permet d'estimer une température équivalente relativement précise au vu de la microstructure présente sur la hauteur totale du revêtement. Ce diagramme d'occurrence permet également de définir les couples temps/températures conduisant à un épuisement du réservoir en aluminium et donc à une durée de vie résiduelle du revêtement pour une épaisseur donnée de revêtement. Mesurer les épaisseurs des différentes strates



constitutives du gradient de microstructures permettrait à la fois d'améliorer cette méthode et d'accéder à une estimation plus précise de l'histoire thermique en se servant de la microstructure comme « thermomètre » métallurgique.

La délimitation des 3 zones a été effectuée manuellement sur 10 clichés MEB par temps de maintien et par température. Ces clichés ont été obtenus en électrons rétrodiffusés avec des conditions d'observation identiques (distance de travail, tension d'accélération, courant de sonde et grandissement). La délimitation des phases a été réalisée selon le même protocole. La zone affectée par l'oxydation est la zone contenue entre la surface extérieure et le chemin reliant le sommet des phases  $\beta$  supérieures. La position de cette frontière correspond à l'intersection entre le produit de solubilité de l'aluminium dans la phase  $\beta$  et son profil de concentration lié à l'oxydation. La zone affectée par l'interdiffusion est celle comprise entre l'interface initiale revêtement/substrat (repérée par la présence d'alumine de sablage) et le chemin reliant les parties basses de la dernière rangée de phase  $\beta$ .

La Figure 4-15 rassemble les résultats de ces analyses d'images pour les différents vieillissements à 950°C. La croissance de la couche affectée par l'oxydation suit une loi approximativement parabolique, cohérente avec la cinétique de croissance de la couche d'alumine, du type  $\text{ép}_{\gamma/\gamma'}^{\text{aff oxyd}}(t) = k'_p \cdot t$  avec  $k'_p = 5,9 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . La couche affectée par l'interdiffusion croît de manière linéaire selon une loi  $\text{ép}_{\gamma/\gamma'}^{\text{aff interdiff}}(t) = \text{ép}_{R1/R2} + k'_l \cdot t$ , avec  $\text{ép}_{R1/R2} = 6 \mu\text{m}$  et  $k'_l = 3,24 \cdot 10^{-2} \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ .  $\text{ép}_{R1/R2}$  a été fixée à 6  $\mu\text{m}$  car nous l'avons mesurée sur différentes éprouvettes à l'état de réception. La présence de cette zone à l'état de réception est principalement due au traitement thermique R1 : 1080°C-6h. La diminution de l'épaisseur du domaine  $\beta/\gamma/\gamma'$  est tributaire de l'épaisseur initiale de revêtement. Elle résulte de la progression des deux domaines qui l'entourent.

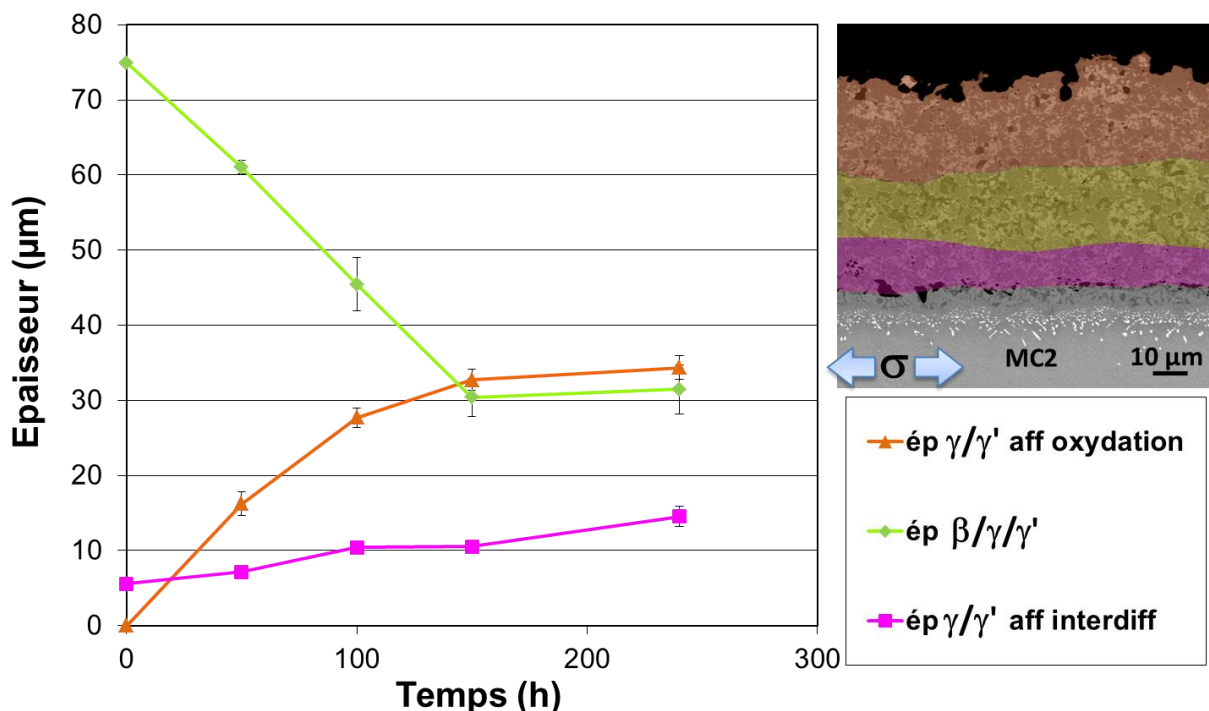


Figure 4-15 : Evolution des épaisseurs des strates de microstructures homogènes dans un revêtement NiCoCrAlYTa suite à au vieillissement du système complet à 950°C sous 240MPa

2.2.a.iii ) Comparaison des résultats avec la base de donnée existante

En utilisant d'une part, les cinétiques de croissance des zones affectées par l'oxydation et par l'interdiffusion et d'autre part, en fixant comme critère de fin de vie la disparition de la phase  $\beta$ , on estime la durée de vie de ce revêtement à 428h à 950°C pour un revêtement de 70  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'oxydation contribue à hauteur de 70% dans cette dégradation. Raffaitin estime, quant à lui, cette fin de vie à 2000h pour un revêtement de même épaisseur et la même température. Il a observé et analysé la microstructure d'un revêtement après un maintien de 900h à 950°C. Les tailles approximatives des trois domaines de la surface vers l'interface revêtement/substrat sont respectivement estimées à 30  $\mu\text{m}$ , 24  $\mu\text{m}$  et 17  $\mu\text{m}$ . L'utilisation des cinétiques identifiées dans notre étude permet de calculer le temps de maintien pour obtenir une telle distribution d'épaisseurs. Il est de 153h pour la couche affectée par l'oxydation, 340h pour la zone affectée par l'interdiffusion et 202h pour la zone triphasée. La cinétique de dégradation du revêtement de cette étude est visiblement plus rapide que celle observée dans l'étude de Raffaitin.

La question de l'origine d'une telle différence se pose. Est-ce le fruit d'un écart de composition chimique entre les deux revêtements? Le chargement mécanique peut il avoir un tel effet accélérateur sur les cinétiques de diffusion et de transformation de phases ? Le procédé de dépôt ou la qualité de la poudre pourrait elle expliquer un tel écart ? L'état de surface des échantillons et ainsi la surface d'échange pour l'oxydation est elle comparable entre les deux études ?

Les compositions chimiques des deux revêtements sont décrites dans le Tableau 4-3. Le signe  $\uparrow$  indique que notre revêtement est plus riche en cet élément. Inversement, le signe  $\downarrow$  indique que notre revêtement est moins riche en cet élément. Al et Ni sont  $\beta$ -gènes et ont respectivement des teneurs comparables et supérieures. Ces éléments ne permettent pas d'expliquer l'augmentation de la cinétique dégradation de notre revêtement.

**Tableau 4-3 : Comparaison des compositions chimiques du revêtement de notre étude à celui de Raffaitin**

Eléments	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta
Tendance	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	=	$\uparrow$	=
$\Delta x_i$ (% at.)	+3,4	-3,6	-0,5	+0,1	+0.6	0

Des maintiens en température sans chargement mécanique appliqué ont été réalisés dans le but d'évaluer l'effet de la contrainte ou de la déformation sur les cinétiques d'évolution des domaines. Différents temps de maintien (50h, 100h, 150h et 240h) ont été imposés. Les maintiens sont suivis d'une trempe à l'azote liquide de manière à figer la microstructure. La Figure 4-16 révèle la microstructure du revêtement après un maintien sous air à 950°C pendant 240h sans chargement mécanique. Cette microstructure est très proche de celle obtenue avec chargement mécanique pour le même temps de maintien, aussi bien en taille de domaines qu'en occurrence de phases. Il ne semble donc pas y avoir un effet du chargement mécanique sur l'épaisseur de la zone affectée par l'oxydation et l'interdiffusion.



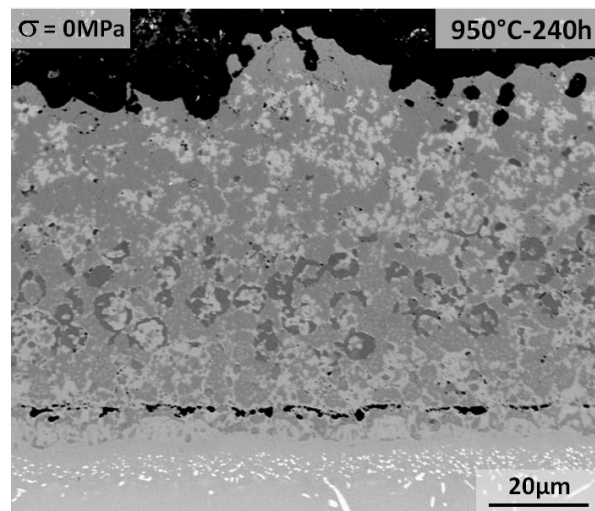


Figure 4-16 : Microstructure du revêtement après un maintien sans contrainte à 950°C durant 240h

L'analyse d'images représentatives des différents états de vieillissement a permis d'identifier les cinétiques d'évolution des domaines affectés par l'oxydation et par l'interdiffusion. Le résultat de ces analyses est présenté sur la Figure 4-17.

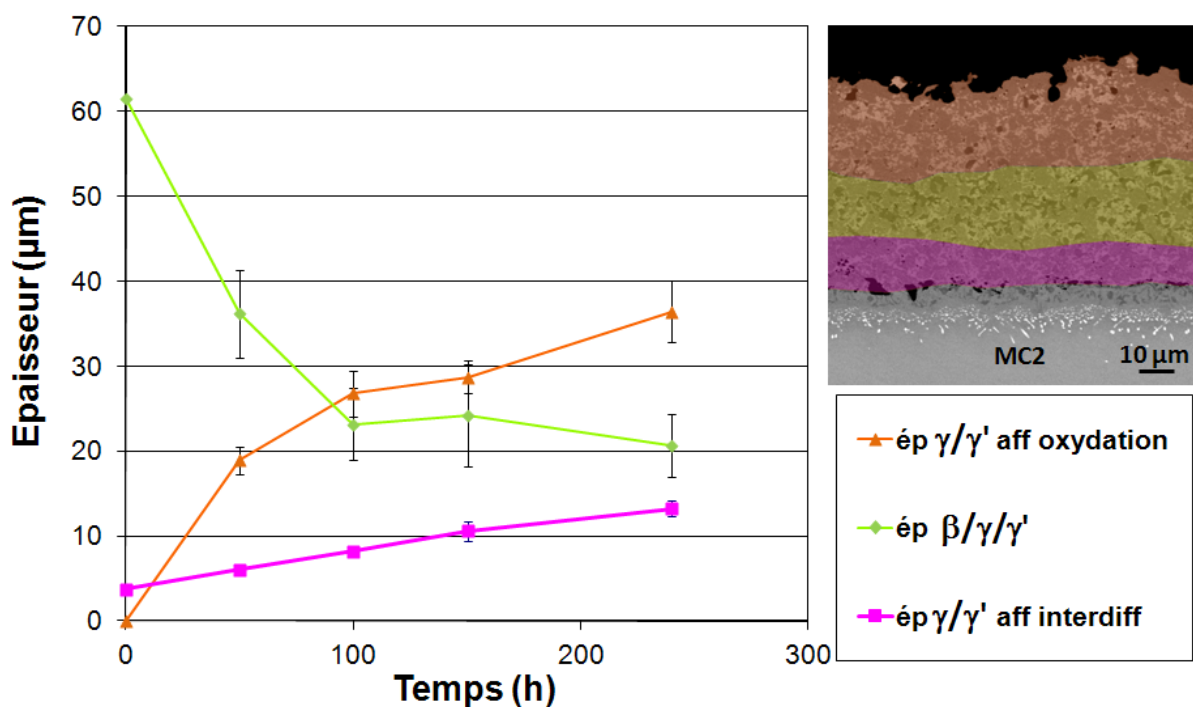


Figure 4-17: Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans un revêtement NiCoCrAlYTaNi à 950°C sans contrainte appliquée sur système complet

Les constantes cinétiques apparentes ont été calculées et figurent dans le Tableau 4-4. La comparaison des cinétiques avec et sans chargement mécanique révèle des constantes équivalentes que ce soit sur l'effet de l'oxydation ou de l'interdiffusion. En effet, le revêtement possède des propriétés mécaniques très faibles à 950°C. On peut considérer qu'il ne reprend pas une partie du chargement appliqué au système. En revanche, il se déforme. La qualité du dépôt est probablement à l'origine de ces écarts de cinétique.

**Tableau 4-4 : Comparaison des constantes d'évolution des domaines affectés par l'oxydation et par l'interdiffusion à 950°C**

<i>Constantes</i>		$\sigma = 0\text{MPa}$	$\sigma = 240\text{MPa}$
Oxydation	$k'_p (\mu\text{m}^2.\text{h}^{-1})$	5,9	5,9
Interdiffusion	$e_{R1/R2} (\mu\text{m})$	6,0	6,0
	$k'_l (\mu\text{m}.\text{h}^{-1})$	$3,0.10^{-2}$	$3,2.10^{-2}$

L'observation des échantillons en coupe transverse permet d'estimer un profil de rugosité. Nous avons systématiquement mesuré une hauteur maximale du profil ( $R_z$ ) de 10  $\mu\text{m}$  environ. Cette rugosité du revêtement employé dans notre étude est supérieure à celle habituellement constatée sur aube de turbines ( $R_{z\text{aube}}=2 \mu\text{m}$ ). Cette observation permet d'expliquer en partie la croissance de la zone de revêtement affectée par l'oxydation plus importante dans le cadre de notre étude. Néanmoins, l'épaisseur de revêtement affectée par l'interdiffusion, trois fois plus élevée dans notre étude, est supposée insensible à l'état de surface du revêtement. C'est pourquoi, nous pouvons conclure sur une qualité de dépôt différente dans les deux études. Par qualité de dépôt, nous entendons une différence de cohésion des particules de CrAlYTa avec la matrice, de densification.

## 2.2.b) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa

### 2.2.b.i) Evolutions microstructurales

La microstructure stabilisée thermodynamiquement à 1050°C est  $\beta/\gamma$ . Les deux fronts de diffusion (oxydation et interdiffusion) conduisent à une microstructure  $\gamma/\gamma'$  dès 50h de maintien (Figure 4-18.a)). Cette microstructure perdure jusqu'à 100h de vieillissement (Figure 4-18.b)). A partir de 150h, la microstructure est entièrement  $\gamma$  (Figure 4-18.c) et d)). A l'instar des évolutions microstructurales observées à 950°C, les deux fronts de diffusion induisent 3 zones homogènes jusqu'à 100h de maintien. Les zones affectées par l'oxydation ou par l'interdiffusion sont monophasées  $\gamma$  alors qu'un bandeau biphasé  $\gamma/\gamma'$  persiste à cœur et constitue le réservoir d'aluminium. Pour des temps de maintien plus longs, ce bandeau  $\gamma/\gamma'$  disparaît et le substrat devient plus riche en aluminium que le revêtement oxydé. Le flux d'aluminium est alors orienté du superalliage vers la surface extérieure, à travers le revêtement. Le revêtement demeure par contre plus riche en Cr et en Co que le superalliage et ces éléments continuent à diffuser vers le superalliage.

En ce qui concerne les précipités (Ta,Ti)C leur fraction surfacique est plus importante dans le domaine monophasé  $\gamma$  que biphasé  $\gamma/\gamma'$  et semble diminuer au cours du temps pour disparaître entre 150 et 240h. Leur fraction surfacique augmente et diminue en fonction de la présence des phases qui dissolvent plus ou moins de titane et de tantale. La présence de phase  $\beta$  rejette ces éléments dans la matrice  $\gamma$  ce qui entraîne une augmentation du produit  $([\text{Ti}]+[\text{Ta}]).[\text{C}]$  et la précipitation des carbures. Au contraire, la présence de  $\gamma'$  diminue la teneur en titane et tantale dans la matrice  $\gamma$ , ce qui provoque la dissolution des carbures.

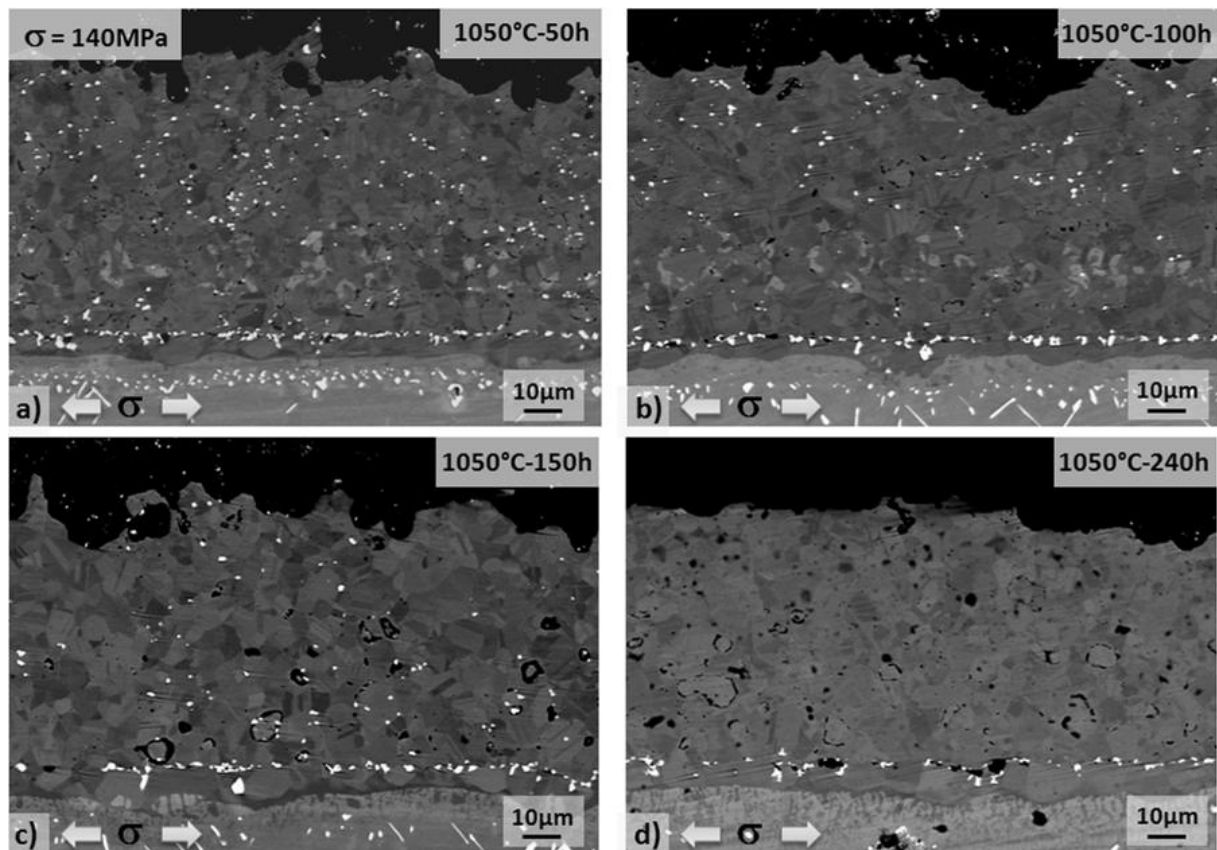


Figure 4-18 : Microstructure du revêtement à 1050°C-140MPa pour différents temps de maintiens (Plan L-TC) : a) 50h, b) 100h, c) 150h, d) 240h

#### 2.2.b.i) Cinétique d'évolution

L'analyse d'images a permis l'identification des cinétiques d'évolution des épaisseurs des domaines affectés par l'oxydation et par l'interdiffusion. Le résultat de ces analyses est présenté sur la Figure 4-19. Nous avons calculé ces constantes de cinétique de croissance de la zone affectée par l'oxydation ( $k'_p = 29 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ) et d'interdiffusion ( $\text{ép}_{R1/R2} = 6 \mu\text{m}$  et  $k'_l = 5,2 \cdot 10^{-2} \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ) définies entre 0 et 100h. La transition de la microstructure biphasée  $\gamma/\gamma'$  à monophasée  $\gamma$  est estimée à 115h. A  $t=0$ , la microstructure du revêtement est  $\beta/\gamma$ . Du fait des temps de vieillissement choisis, nous n'avons pas observé la transformation  $\beta + \gamma \rightarrow \gamma + \gamma'$ . Celle-ci opère entre 0 et 50h et n'a donc pas été prise en compte lors de la mesure des constantes cinétiques de croissance des trois strates.

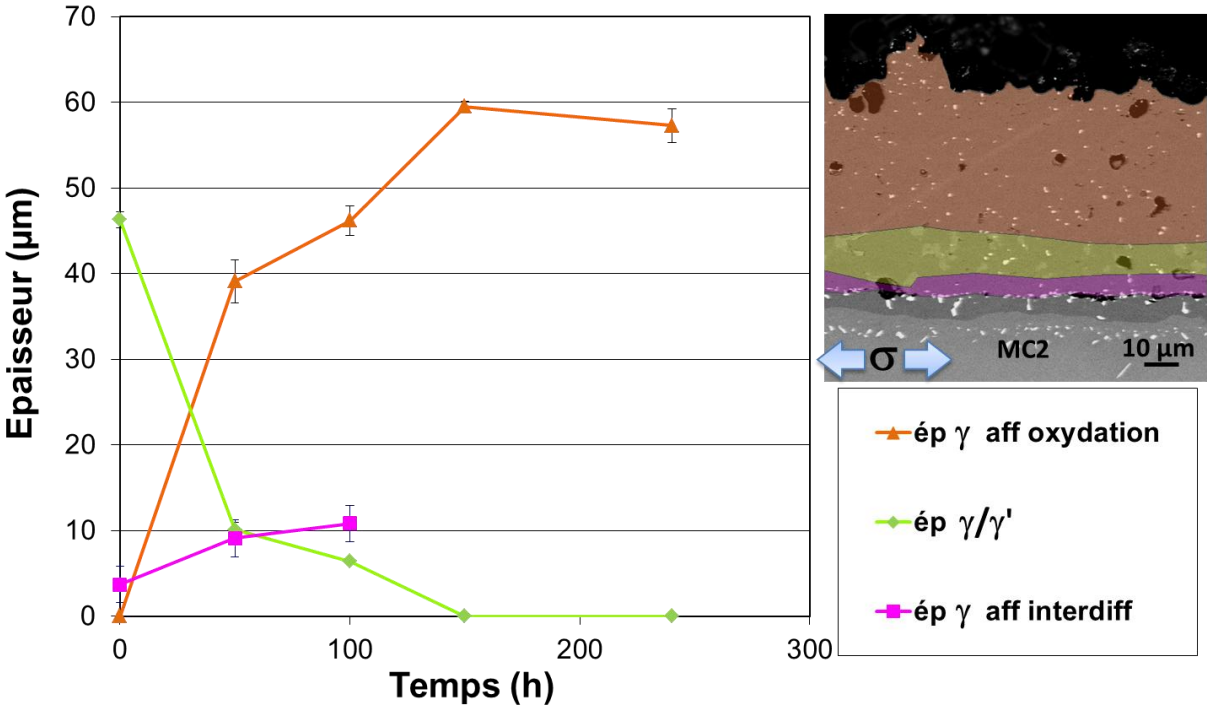


Figure 4-19 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans un revêtement NiCoCrAlYTaNi à 1050°C sous 140MPa

Des maintiens en température sans chargement mécanique révèlent des microstructures très comparables. L’analyse d’images permet de déterminer les constantes cinétiques de croissance des zones affectées par l’oxydation et par l’interdiffusion sans chargement mécanique. Elles sont reportées et comparées à celles obtenues sous chargement mécanique (Tableau 4-5). Ces valeurs sont très proches, même si les essais sans chargement mécanique donnent des constantes légèrement plus élevées.

Tableau 4-5 : Comparaison des constantes d’évolution des domaines affectés par l’oxydation et par l’interdiffusion à 1050°C

Constantes		$\sigma = 0MPa$	$\sigma = 140MPa$
Oxydation	$k'_p \text{ (}\mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}\text{)}$	39	29
Interdiffusion	$e_{R1/R2}(\mu\text{m})$	6	6
	$k'_l \text{ (}\mu\text{m}.\text{h}^{-1}\text{)}$	$5,6.10^{-2}$	$5,2.10^{-2}$

2.2.b.i ) Comparaison des résultats avec la base de donnée existante

Les microstructures obtenues à 1050°C ne sont pas en accord avec les observations de Raffaitin. A 1050°C, Raffaitin note l’occurrence des phases β et γ pour des maintiens de 50 et 100h. Pour ces temps de maintien, nos microstructures sont γ/γ’. Raffaitin montre que le domaine β/γ évolue en un domaine γ/γ’ au bout de 200h environ. Au-delà de 3000h, il estime que la microstructure est entièrement monophasée γ. Notre microstructure, rappelons le, est estimée monophasée γ à partir d’un temps beaucoup plus court, de 115h. Ceci repose à nouveau la question de l’effet de la qualité du dépôt. Goti a étudié ce dépôt MCrAlY co-déposé sur un alliage CMSX-4 [423]. Bien que l’interdiffusion puisse être affectée par la composition chimique du substrat, la composante oxydation, majoritaire, est semblable

il intrinsèque au revêtement. En effet, Goti constate une évolution du diagramme d'occurrence de Raffaitin, conduisant à une dégradation prématurée du revêtement similaire à celle observée sur le revêtement de notre étude.

#### 2.2.c) Vieillessement sous contrainte : 1100°C-100MPa

A 1100°C, la microstructure de notre revêtement est monphasée  $\gamma$  dès 50h de maintien avec ou sans charge. Ces observations sont en accord avec celles de Raffaitin. Nous notons également la présence de précipités (Ta,Ti)C pour des maintiens de 50h. Au-delà, ces précipités ne sont plus observables.

#### Synthèse

*L'oxydation et l'interdiffusion vont affecter la microstructure du revêtement et entraînent la formation de strates de microstructures homogènes. Nous avons étudié la nature des phases présentes mais aussi les cinétiques de croissance de ces différentes strates afin de prédire la durée de vie du revêtement en oxydation.*

*A 950°C, la microstructure est  $\gamma/\gamma'$ ,  $\beta/\gamma/\gamma'$ ,  $\gamma/\gamma'$  pour les différents temps de vieillissement. A 1050°C, la microstructure est  $\gamma$ ,  $\gamma/\gamma'$ ,  $\gamma$  jusqu'à 100h pour être entièrement monphasé  $\gamma$  par la suite. Le flux d'aluminium au front d'interdiffusion s'inverse lorsque le substrat devient plus riche en aluminium que le revêtement. Ce temps d'inversion est susceptible d'impacter la microstructure de la zone d'interdiffusion. A 1100°C, le revêtement est entièrement monphasé  $\gamma$  dès 50h.*

*Nous n'avons pas constaté d'effet du chargement mécanique sur la microstructure du revêtement et sur la cinétique d'évolution de la microstructure du revêtement. Nous avons fait ce constat pour les différents couples « température-contrainte » étudiés, à savoir 950°C-240MPa, 1050°C-140MPa et 1100°C-100MPa.*

*La qualité du dépôt MCrAlY semble être inférieure à celle utilisée pour la base de données effectuée lors de la thèse de Raffaitin en 2007. Une dégradation prématurée a été constatée lors de notre étude et lors de celle de Goti. De plus, nous pouvons avancer que la part de l'oxydation dans l'épuisement du réservoir d'aluminium est prépondérante par rapport à celle de l'interdiffusion pour les différentes températures de cette étude. Ce dernier résultat peut s'expliquer par la rugosité relativement importante du revêtement employé dans le cadre de cette étude.*

### 3. La zone d'interdiffusion : NiCoCrAlYTaNi / MC2

La zone d'interdiffusion correspond à la zone de substrat dont la composition chimique est modifiée à la fois du fait de la présence du revêtement et par le procédé de dépôt. Sa microstructure est intimement liée aussi bien à la composition chimique du superalliage qu'à celle du dépôt. Comme nous l'avons introduit dans les chapitres 2 et 3, le procédé lui-même peut impacter la microstructure de cette zone. En effet, la taille et la présence d'une zone de recristallisation cellulaire et d'une zone coalescée parallèlement à l'interface traduisent l'existence de contraintes résiduelles de compression liées à l'opération de sablage qui précède le traitement de dépôt.

#### 3.1. Microstructure stabilisée aux différentes températures

Les maintiens d'une heure aux trois températures d'étude montrent une microstructure identique à celle de l'état de réception. Cette microstructure est décrite précisément dans le Chapitre 3 (Partie 1.4.c)). Différentes strates sont identifiables depuis l'interface originale vers le substrat :  $\gamma/\gamma'$  PolyX/MonoX,  $\gamma'$ -TCP et  $\gamma/\gamma'$  en radeaux de type P.

#### 3.2. Evolutions microstructurales à haute température sous chargement mécanique

En service, cette microstructure va évoluer non seulement en fonction du temps mais aussi en fonction du couple température-contrainte étudié. Nous avons considéré ces changements de microstructure pour les trois conditions thermomécaniques préalablement choisies.

##### 3.2.a) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa

###### 3.2.a.i) Evolutions microstructurales

A 950°C, la microstructure de la zone d'interdiffusion est très proche de celle correspondant à l'état de réception (Figure 4-20). Néanmoins, cette microstructure évolue dans le temps. Il convient de décrire chaque strate de cette zone d'interdiffusion depuis l'interface originale vers le substrat. La zone de recristallisation cellulaire  $\gamma/\gamma'$  semble stabilisée aussi bien en taille qu'en microstructure. Cette stabilisation est principalement liée au traitement de diffusion R1 (1080°C pendant 6h) qui engendre une interdiffusion relativement conséquente comparativement aux vieillissements à 950°C. Il s'en suit une microstructure  $\gamma'$ -TCP. Les phases TCP semblent coalescer pour former des précipités plus grossiers. La proportion de TCP sous la forme de plaquettes paraît plus importante au-delà de 100h de vieillissement. Ceci laisse place à un domaine  $\gamma'$  dans lequel la distance moyenne entre TCP semble plus faible à l'état de réception et au bout de 41h qu'au-delà de 100h de vieillissement. Dans cette couche, les TCP sont également plus fins pour les faibles temps de vieillissement. La zone coalescée sous-jacente, caractérisée par une coalescence de type P, évolue également dans le temps. Tant que la mise en radeaux du substrat n'est pas complète (Figure 4-20.a)), cette strate ne semble pas présenter d'évolution microstructurale par rapport à l'état de réception. Au bout de 41h de vieillissement thermomécanique, la microstructure présente encore des radeaux parallèles à la sollicitation de traction sur une épaisseur comparable à celle de l'état de réception. Au cours du temps, l'épaisseur de cette zone semble fortement diminuer. Est-ce principalement dû à la croissance de la strate située au-dessus ? Peut-on considérer une consommation de cette zone par la mise en radeaux de type N ? Cette dernière hypothèse est confortée par la réorientation et la perturbation morphologique des radeaux. Un radeau peut évoluer morphologiquement en fonction de la

sollicitation mécanique et de son voisinage. Il nous semble difficile de réorienter intégralement une microstructure de type P à N. Nous pensons que cette transition P à N n'est possible que par un mécanisme de dissolution-reprécipitation des précipités  $\gamma'$ .

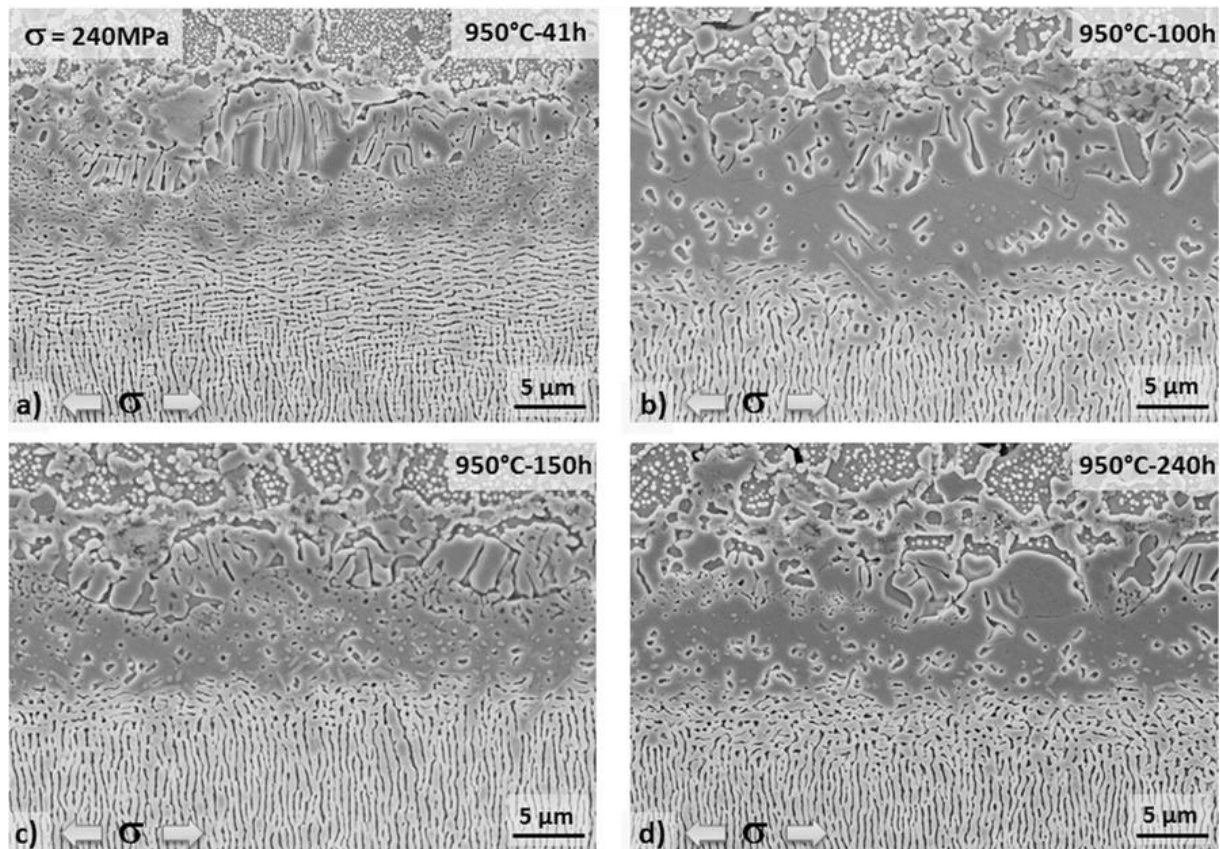


Figure 4-20 : Microstructure de la zone d'interdiffusion à 950°C-240MPa pour différents temps de maintiens (Plan L-TC) : a) 41h, b) 100h, c) 150h, d) 240h

### 3.2.a.ii) Cinétique d'évolution

L'analyse d'images conforte les hypothèses émises ci-dessus (Figure 4-21). La zone à croissance cellulaire  $\gamma/\gamma'$  et celle  $\gamma/\gamma'$  monocristalline en dessous ne semblent pas croître dans le temps. Ceci est en accord avec une « croissance de grains » stabilisée à plus haute température lors du maintien à 1080°C (Traitement R1). La zone  $\gamma'$ -TCP semble avoir une croissance linéaire qui se répercute également sur l'épaisseur de  $\gamma/\gamma'$  coalescée type P sous jacente. Néanmoins, la zone de substrat affectée par l'interdiffusion, considérée comme la somme de ces trois épaisseurs, semble avoir une taille stabilisée tant que la mise en radeaux n'est pas généralisée. Ensuite, la progression de la morphologie en radeaux de type N sous chargement mécanique semble consommer et donc réduire cette zone d'interdiffusion au cours du temps. Les conditions de sablage génèrent une zone écrouie dont l'épaisseur peut fluctuer d'un point à un autre. Il convient donc de rester prudent dans l'interprétation de nos résultats ; Cependant, nous avons clairement montré dans la partie 1.2.a) qu'une réorientation de radeaux de P à N était possible.



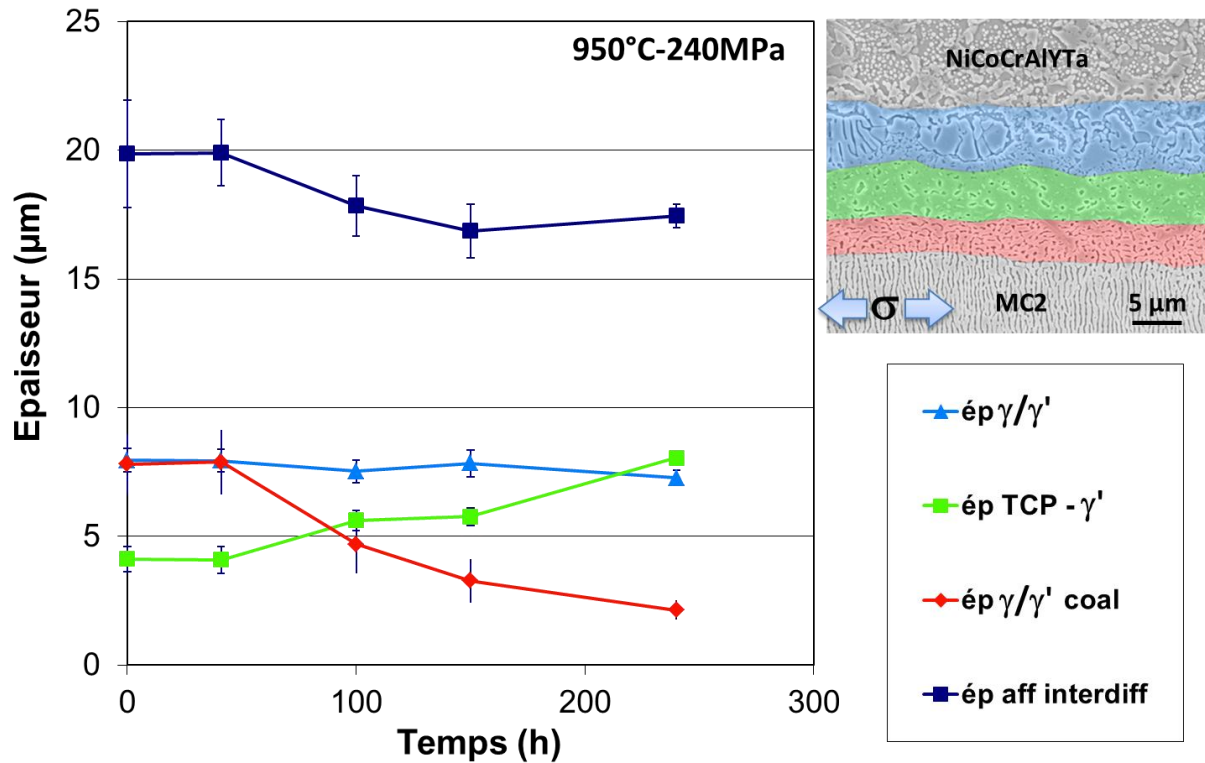


Figure 4-21 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 950°C sous 240MPa

### 3.2.a.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique

Pour évaluer l'effet du chargement mécanique sur la microstructure, nous avons également réalisé des vieillissements thermiques sans contrainte appliquée. La Figure 4-22 met en évidence les différences de microstructure en l'absence de chargement mécanique lors d'un vieillissement de 240h à 950°C. Les zones à croissance cellulaire et  $\gamma'$ -TCP sont comparables à celles d'un vieillissement sous contrainte. Cependant, la zone  $\gamma/\gamma'$  en radeaux de type P (Figure 4-22.b)) ne semble pas perturbée par la zone sous jacente. Elle est d'ailleurs plus épaisse que sur la Figure 4-22.a), ce qui confirme notre hypothèse de consommation de la zone d'interdiffusion par croissance de la morphologie de type N.

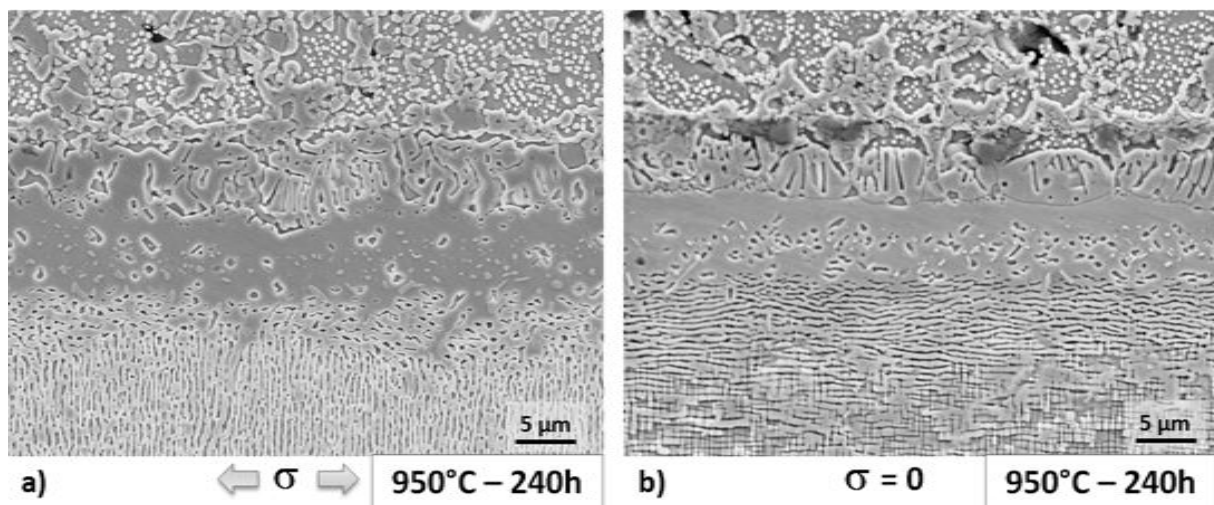


Figure 4-22 : Effet du chargement mécanique sur la microstructure après 240h de vieillissement à 950°C (Plan L-TC) : a) Avec contrainte (240MPa), b) Sans contrainte



L'analyse d'images permet d'arriver aux mêmes conclusions que précédemment. Cependant, nous pouvons constater une diminution de la zone à croissance cellulaire ainsi qu'une irrégularité de l'épaisseur totale affectée. Ce résultat trouve peut être son origine dans l'opération de sablage qui n'induit pas nécessairement un champ de contraintes résiduelles uniforme en proche surface et génère de ce fait une dispersion de l'épaisseur totale affectée. Nous constatons que le rapport de l'épaisseur totale de la zone affectée sur celle de la zone  $\gamma/\gamma'$  cellulaire est constant proche de  $2,7 \pm 0,1$  pour les vieillissements sans chargement mécanique. Le même rapport calculé dans le cas d'un vieillissement sous contrainte avoisine bien les 2,7 au bout de 41h mais décroît et se stabilise à  $2,3 \pm 0,1$  pour des durées d'essai supérieures à 100h. On peut imaginer ici un léger effet du chargement mécanique sur les mécanismes d'interdiffusion.

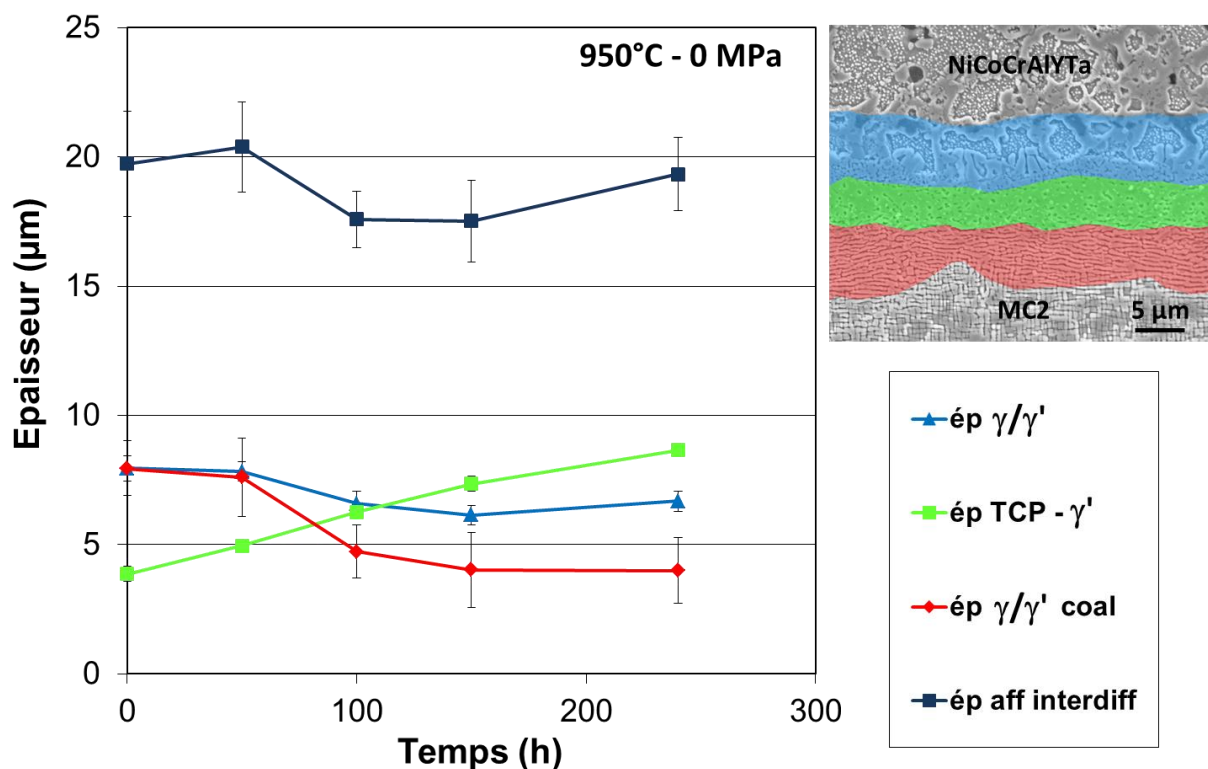


Figure 4-23 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 950°C sans contrainte appliquée

### 3.2.b) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa

#### 3.2.b.i) Evolutions microstructurales

A 1050°C, la microstructure de la zone d'interdiffusion est relativement complexe (Figure 4-24). Mis à part le bandeau monophasé  $\gamma$  en début de zone d'interdiffusion, la microstructure est comparable à celle de l'état de réception. Néanmoins, cette microstructure évolue fortement dans le temps et l'occurrence de phases change entre un maintien de 50h et de 240h à 1050°C. La strate  $\gamma'$ -TCP évolue progressivement vers une microstructure  $\gamma/\gamma'$ . Nous ignorons si cette zone est polycristalline ou non. La morphologie, assez grossière de cette zone  $\gamma/\gamma'$ , est similaire à une zone de recristallisation cellulaire. Cette observation peut illustrer la poursuite de la croissance cellulaire à 1050°C ou une

diffusion le long d'un joint de grains. Dans ce cas, la progression du front de diffusion serait gouvernée par la diffusion intergranulaire. Nous notons également la dissolution des éléments TCP-gènes dans  $\gamma$ .

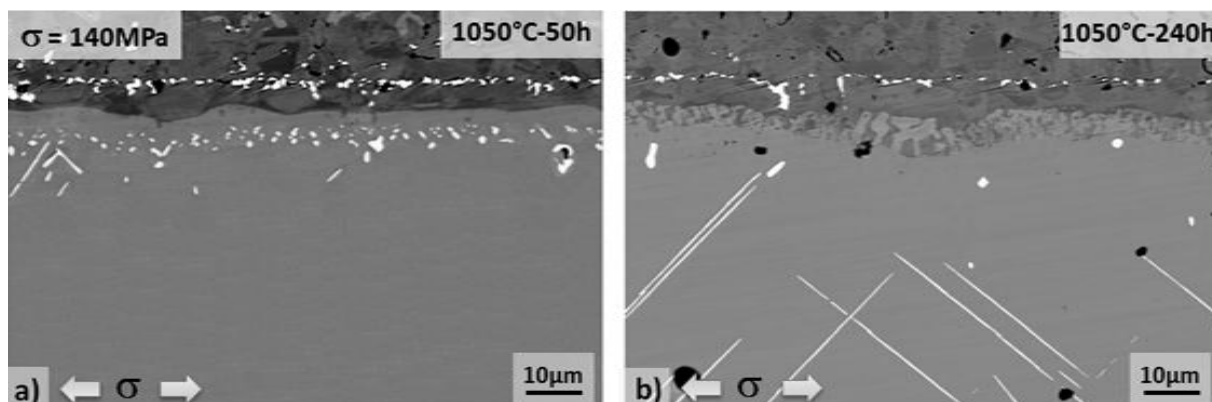


Figure 4-24 : Microstructure de la zone d'interdiffusion à 1050°C-140MPa pour différents temps de maintien, observée au MEB en électrons rétrodiffusés (Plan L-TC): a) 50h, b) 240h

La Figure 4-25 rassemble des micrographies représentatives des conditions de vieillissement sans chargement appliqué. Un bandeau monophasé  $\gamma$  marque le début de la zone d'interdiffusion. Ce bandeau semble croître au fur et à mesure du temps. La zone initialement  $\gamma'$ -TCP semble relativement complexe en termes d'évolution microstructurale. Les phases TCP de petites tailles disparaissent progressivement au bénéfice de la croissance de phases TCP en forme de plaquettes. La dissolution des phases TCP trouve son origine dans l'augmentation de la fraction volumique de phase  $\gamma$  dans cette strate [192], puisque le tungstène, le chrome et le molybdène, qui favorisent la formation de la phase TCP sont tous  $\gamma$ -gènes. La zone  $\gamma/\gamma'$  sous-jacente est elle aussi relativement complexe. Tout comme pour le vieillissement à 950°C, nous avons constaté une consommation de la zone  $\gamma/\gamma'$  en radeaux de type P. Certaines zones conservent cette configuration P jusqu'à 100h de vieillissement. Par la suite, la croissance des phases  $\mu$ -TCP vient perturber la morphologie des précipités de cette zone. En résumé, nous pensons à une croissance dans le temps de la zone affectée par l'interdiffusion à 1050°C.

Sur la Figure 4-25.d), nous pouvons observer la présence d'un liseré de précipités  $\gamma'$  délimitant la croissance cellulaire du reste de l'échantillon. La zone sous-jacente est donc probablement monocristalline. Ce point reste à vérifier à l'aide l'analyse EBSD.

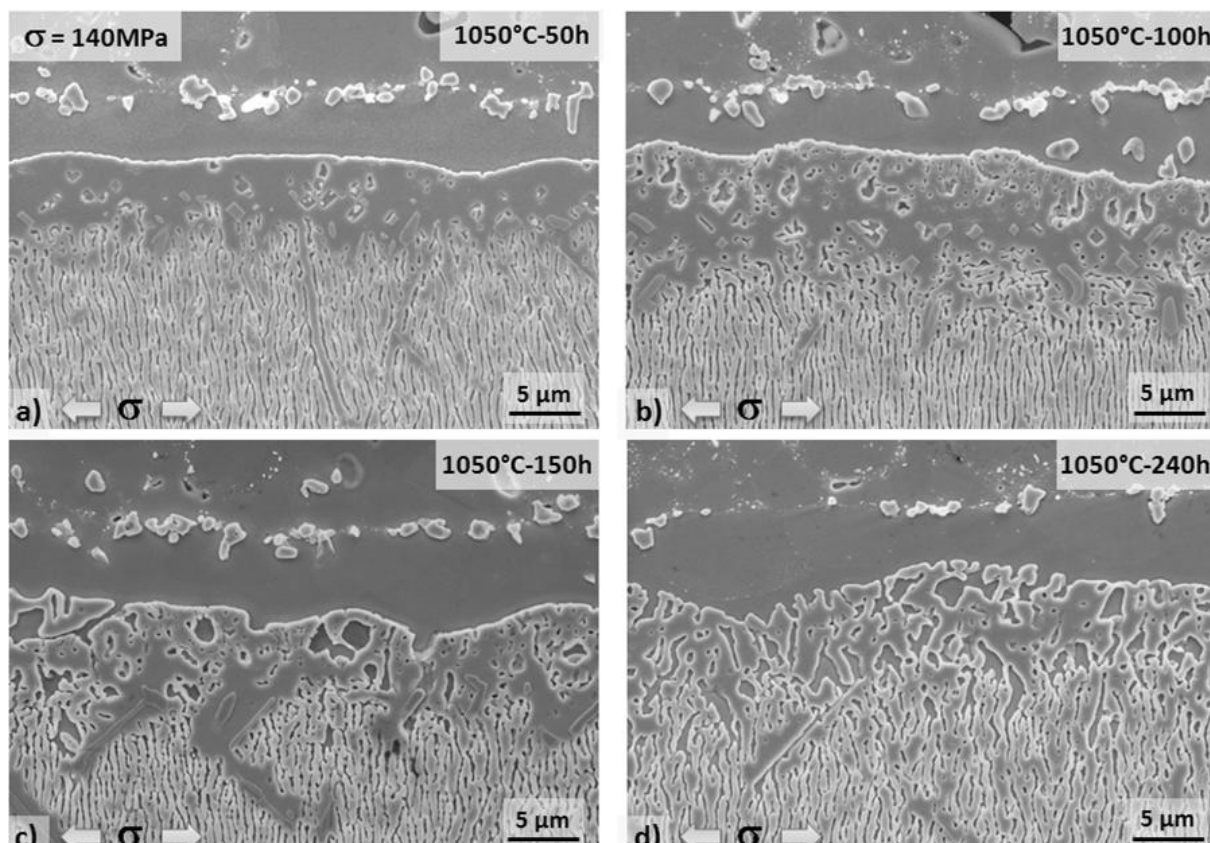


Figure 4-25 : Microstructure de la zone d'interdiffusion à 1050°C-140MPa pour différents temps de maintien (Plan L-TC) : a) 50h, b) 100h, c) 150h, d) 240h

### 3.2.b.ii) Cinétique d'évolution

Nous avons choisi de suivre l'évolution de la zone monophasée  $\gamma$ , de la zone  $\gamma'$ -TCP se transformant en zone  $\gamma/\gamma'$  grossière et de la zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée. La délimitation de ces zones reste délicate et discutable à cette température. La zone monophasée  $\gamma$  est stabilisée durant les 150 premières heures du fait des flux de matière entre revêtement et substrat. L'étude du revêtement à cette température révèle une zone  $\gamma/\gamma'$  toujours notable au bout de 100h de vieillissement, le reste du revêtement étant entièrement  $\gamma$ . La contribution de l'oxydation à l'épuisement du réservoir d'aluminium est plus importante que celle de l'interdiffusion. En fin de vie, le revêtement est quasiment monophasé  $\gamma$ , le superalliage constitue alors le réservoir d'aluminium. Ceci entraîne la progression de la zone de déplétion observée après 150h de vieillissement à 1050°C. La moyenne des constantes paraboliques relatives à la cinétique d'évolution de l'épaisseur de la zone de revêtement affectée par l'oxydation à 1050°C permet d'estimer l'arrivée du front d'oxydation au bout de 169h pour une épaisseur affectée de 76  $\mu\text{m}$  (70  $\mu\text{m}$  de revêtement + 6  $\mu\text{m}$  de zone déjà affectée). Le résultat de ce calcul est en accord avec la progression du domaine monophasé  $\gamma$  à partir de 150h de vieillissement. Le pompage de l'aluminium va ensuite induire la transformation  $\gamma' \rightarrow \gamma + \gamma'$  constatée dans la phase sous-jacente. Les éléments TCP-gènes sont également fortement solubles dans la phase  $\gamma$ . La proportion de phases TCP va ainsi diminuer dans le temps, laissant place à une microstructure entièrement  $\gamma/\gamma'$  grossière. Cette strate croît avec le temps du fait de l'interdiffusion. Malgré l'évolution positive des deux strates supérieures, l'épaisseur de la zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée semble diminuer puis se stabiliser dans le temps. La diminution peut s'expliquer par la progression de la conformation  $\gamma/\gamma'$  en radeaux de type N.

Ensuite, la formation de phases TCP sous forme de « plaquettes » vient perturber la microstructure avoisinante. Ceci tend à équilibrer la taille de cette zone dans le temps. La zone affectée par l'interdiffusion semble donc se stabiliser (voire même diminuer) puis croître au bout de 150h de vieillissement à 1050°C.

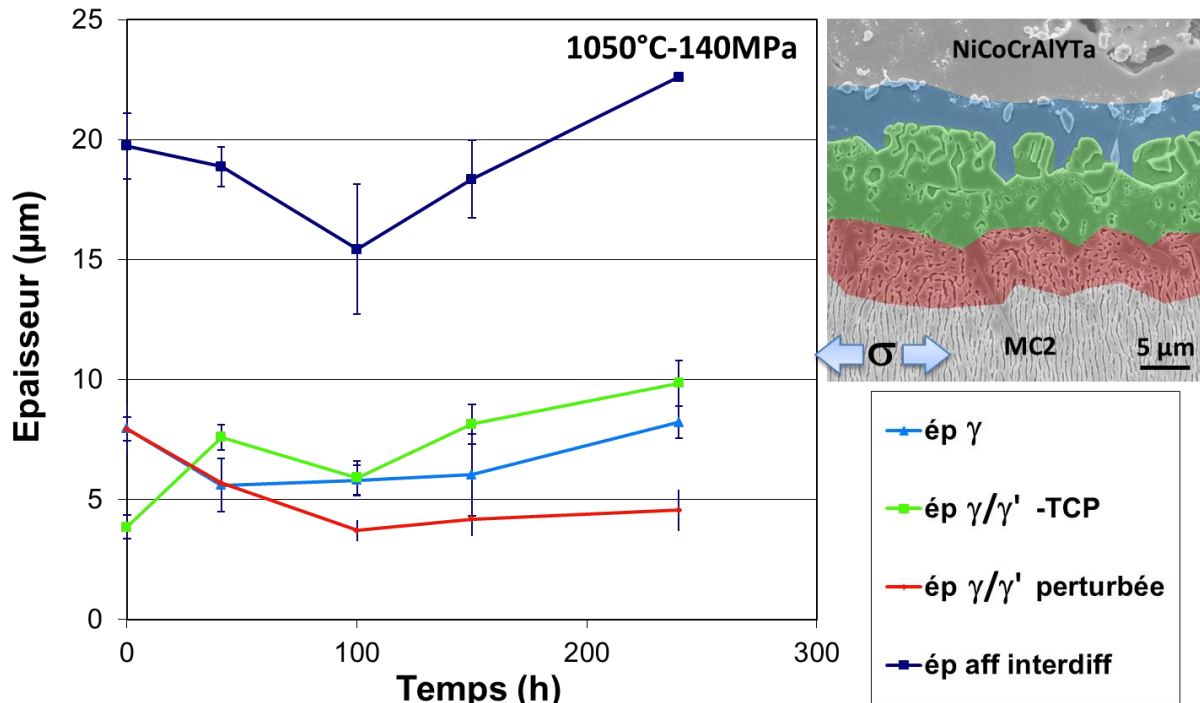


Figure 4-26 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 1050°C sous 140MPa

Dryepondt [1] a également étudié durant sa thèse l'évolution de la zone d'interdiffusion à 1050°C pour différents niveaux de contraintes. Il a pris en compte comme épaisseur affectée par l'interdiffusion les zones monophasées  $\gamma$  et  $\gamma'$  sous jacente. Les résultats ainsi traités conduisent à une loi parabolique :  $\text{ép}_{\text{aff interdiff}} = \sqrt{k_p \cdot t} + \text{ép}_{R1/R2}$ . En fixant  $\text{ép}_{R1/R2}$  à 9 µm pour ses résultats,  $k_p$  vaut 0,26 µm<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>. A titre de comparaison, nous avons considéré dans notre cas la zone de déplétion monophasée  $\gamma$  et la zone sous jacente  $\gamma'$ -TCP- $\gamma$ . Dans ces conditions, nous trouvons  $\text{ép}_{R1/R2} = 9$  µm et  $k_p = 0,25$  µm<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>. Les résultats sont donc identiques.

### 3.2.b.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique

L'effet du chargement mécanique semble similaire entre 1050°C et 950°C (Figure 4-27). La différence majeure réside dans la zone coalescée de type P persistante pour les vieillissements sans contrainte. La microstructure  $\gamma/\gamma'$  grossière semble plus fine et plus dispersée sans chargement mécanique.

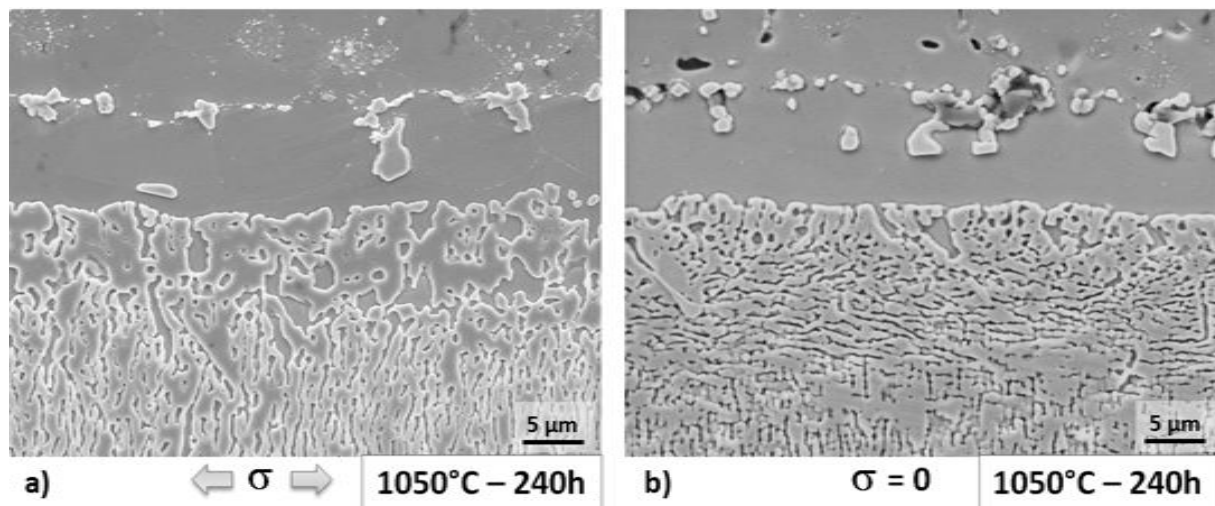


Figure 4-27 : Effet du chargement mécanique sur la microstructure après 240h de vieillissement à 1050°C (Plan L-TC) : a) Avec contrainte (140MPa), b) Sans contrainte

L'évolution des épaisseurs de zones suite aux vieillissements thermiques sans chargement mécanique sont semblables à celles avec contrainte imposée (Figure 4-28). Le bandeau monophasé  $\gamma$  suit le même genre d'évolution, à savoir une stabilisation suivie d'une croissance du moment où le flux d'aluminium s'inverse. Les strates sous-jacentes semblent stabilisées ce qui entraîne une croissance de la zone affectée par le revêtement lorsque la durée de l'essai se situe au delà de la fin de vie du revêtement, soit 115-150h à cette température.

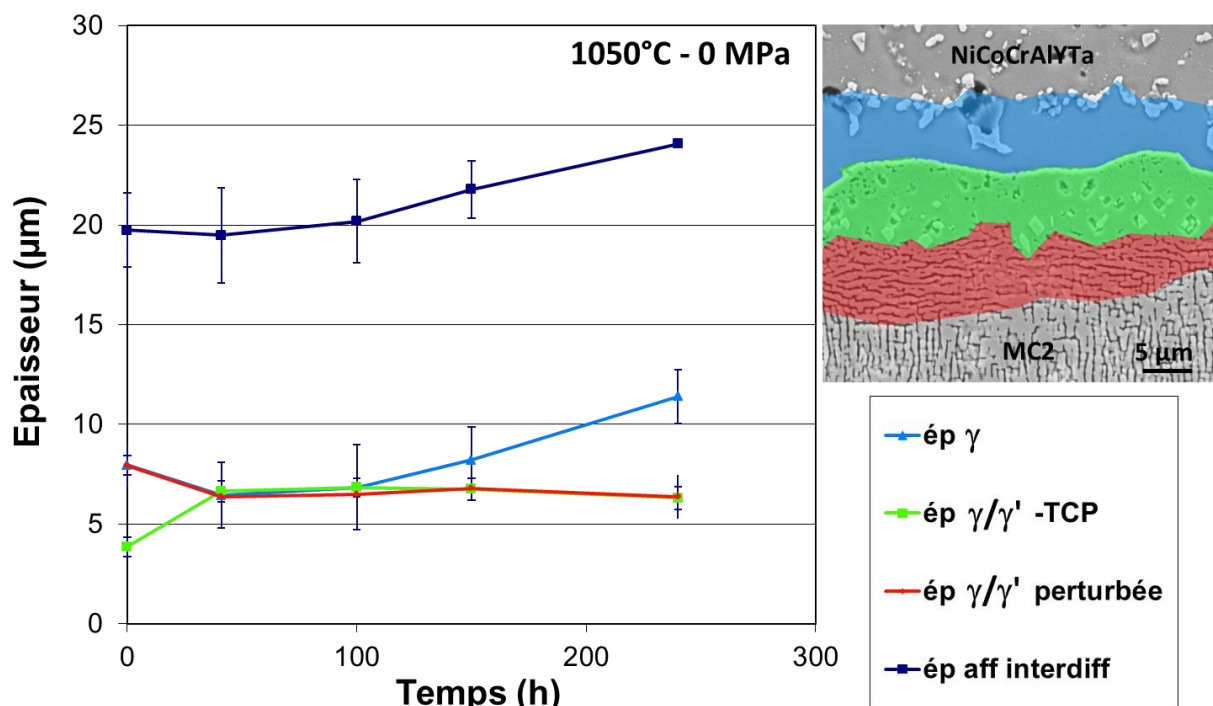


Figure 4-28 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 1050°C sans contrainte appliquée

### 3.2.c) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa

#### 3.2.c.i) Evolutions microstructurales

A 1100°C, la microstructure présente 3 domaines que nous avons discrétisés (Figure 4-29):

- Une zone monophasée  $\gamma$  polycristalline issue de la croissance cellulaire
- Une zone monophasée  $\gamma$  monocristalline
- Une zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée liée aux contraintes résiduelles de sablage

La somme des épaisseurs des deux premières zones monophasées  $\gamma$  semble augmenter au cours des vieillissements, jusqu'à consommer entièrement la zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée dès 100-150h. La zone monophasée  $\gamma$  polycristalline est repérable par la précipitation secondaire plus grossière aux joints de grains lors du refroidissement. Il est moins évident de la distinguer sur le vieillissement de 300h. Cet essai provient d'un autre banc d'essai pour lequel la vitesse de refroidissement est plus faible.

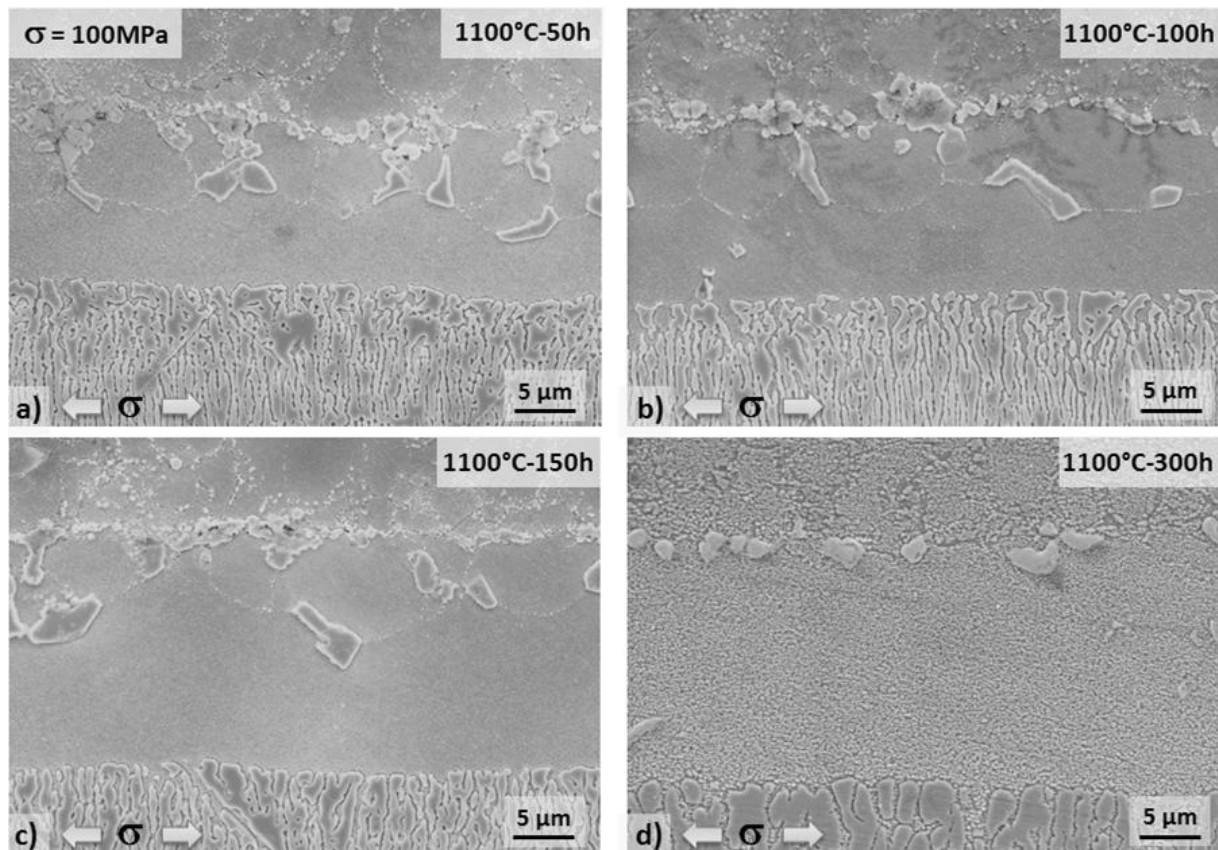


Figure 4-29 : Microstructure de la zone d'interdiffusion à 1100°C-100MPa pour différents temps de maintien (Plan L-TC) : a) 50h, b) 100h, c) 150h, d) 300h

#### 3.2.c.ii) Cinétique d'évolution

Nous avons suivi l'évolution de ces trois zones en fonction du temps de vieillissement (Figure 4-30). Nous avons eu des difficultés pour définir la frontière entre les domaines monophasés polycristallins et monocristallins pour le vieillissement de 300h. C'est pourquoi, nous avons pris comme frontière la hauteur moyenne des TCP. Le résultat s'avère en accord avec la stabilité de cette zone polycristalline à 1100°C. La zone monophasée  $\gamma$



polycristalline croît rapidement et consomme entièrement la zone perturbée  $\gamma/\gamma'$  dès 100-150h.

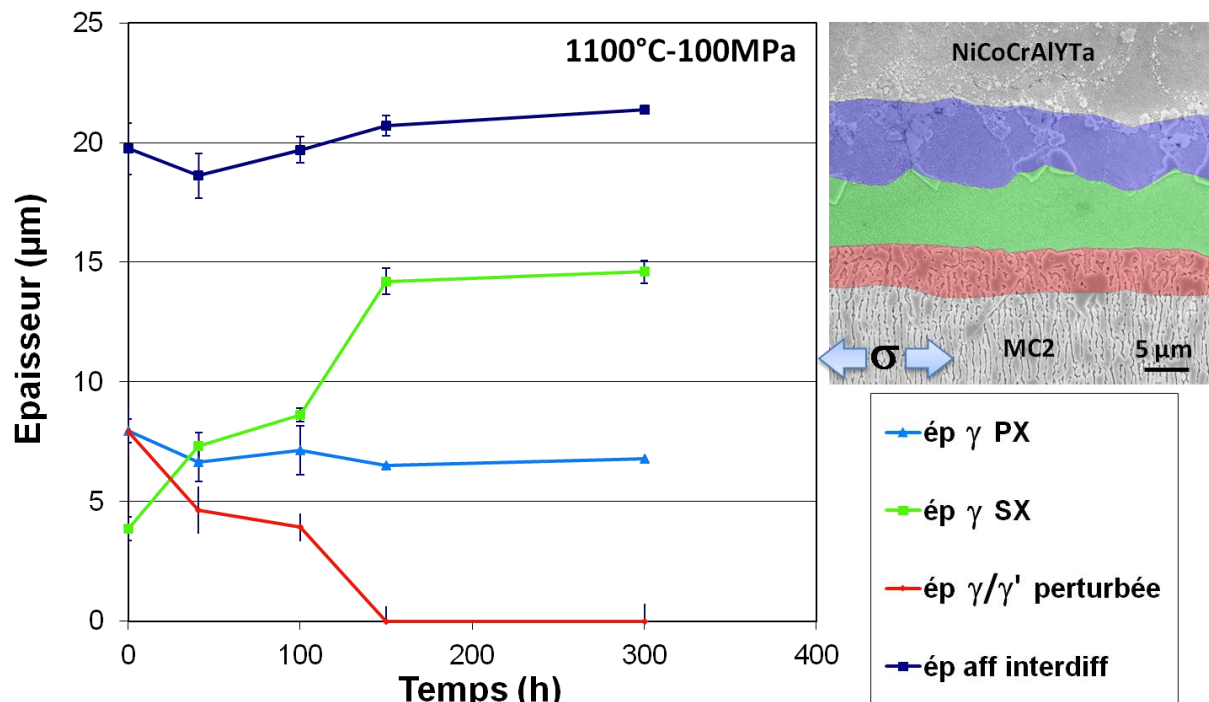


Figure 4-30 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 1100°C sous 100MPa

Raffaitin [193] s'est intéressé à la cinétique de croissance de la couche monophasée  $\gamma$  à 1100°C. Il a trouvé une loi parabolique pour des maintiens en température sans chargement mécanique :  $ép_{aff\ interdiff} = \sqrt{k_p \cdot t} + ép_{R1/R2}$ , avec  $ép_{R1/R2} = 6,2 \mu\text{m}$  et  $k_p = 0,59 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . Dans notre cas, nous trouvons  $ép_{R1/R2} = 6,1 \mu\text{m}$  et  $k_p = 1,17 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . La constante parabolique plus élevée peut provenir de la qualité du revêtement. L'interdiffusion est accrue selon notre constat à 950°C. La qualité du dépôt étudié est probablement à l'origine de ces écarts de cinétique.

### 3.2.c.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique

On retrouve ici, un effet du chargement mécanique similaire à ce qui a été observé précédemment, c'est-à-dire l'effet sur la zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée. Les deux microstructures présentées sur la Figure 4-31 correspondent à un temps de maintien de 100h, temps pour lequel une zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée est toujours présente. La réorientation des radeaux est encore notable à 1100°C du fait du chargement mécanique pour des durées d'essai inférieures à 100h.

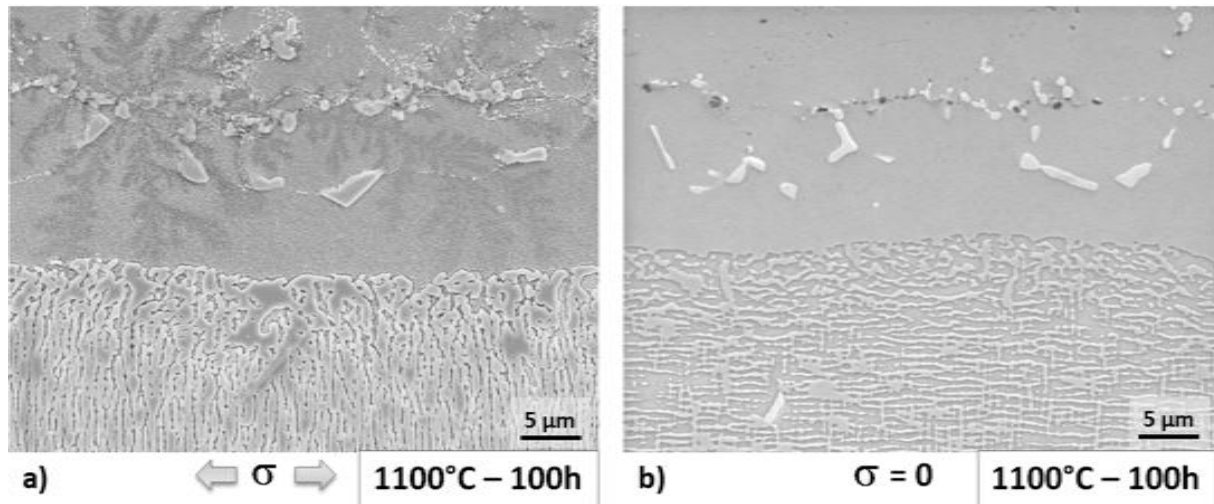


Figure 4-31 : Effet du chargement mécanique sur la microstructure après 100h de vieillissement à 1100°C (Plan L-TC) : a) Avec contrainte (100MPa), b) Sans contrainte

La cinétique de croissance de la zone monophasée  $\gamma$  sans chargement mécanique suit la loi parabolique suivante :

$\dot{e}p_{aff\ interdiff} = \sqrt{k_p \cdot t} + \dot{e}p_{R1/R2}$ , avec  $\dot{e}p_{R1/R2} = 6,1 \mu\text{m}$  et  $k_p = 1,49 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . En fixant  $\dot{e}p_{R1/R2}$  à  $6,1 \mu\text{m}$ , il nous est possible de comparer les cinétiques de déplétion  $k_p$  pour les différentes conditions. La constante  $k_p$  sans chargement mécanique est supérieure à celle identifiée pour le vieillissement sous contrainte. Ce résultat va dans le même sens que pour l'oxydation du revêtement. Néanmoins, les valeurs sont proches et toutes deux supérieures à celle de Raffaitin.

La microstructure monophasée  $\gamma$  liée à l'interdiffusion est directement comparable à celle affectée par l'oxydation. Elles présentent toutes deux un bandeau  $\gamma$  monophasé néfaste, source d'abattement des propriétés mécaniques d'éprouvettes minces. Ainsi, nous avons reporté sur un même graphique l'évolution de l'épaisseur de ces deux zones en fonction du temps (Figure 4-32). L'épaisseur affectée par l'interdiffusion est prépondérante à 1100°C par rapport à la zone affectée par l'oxydation, peu importe le temps de vieillissement. Le choix d'un revêtement ne se justifie pas par une utilisation en régime isotherme à haute température. Lors de cyclage thermique, l'écaillage du superalliage nu, contrairement à celui revêtu, va présenter une zone affectée par l'oxydation beaucoup plus importante [424]. Raffaitin rapporte une zone de déplétion liée à l'oxydation 1,5 fois plus importante pour une sollicitation thermique cyclique de durée cumulée équivalente à un maintien isotherme de 100h à 1150°C. Il montre également que la cinétique est parabolique en oxydation isotherme et linéaire en oxydation cyclique, en accord avec la théorie de la cinétique d'oxydation cyclique.



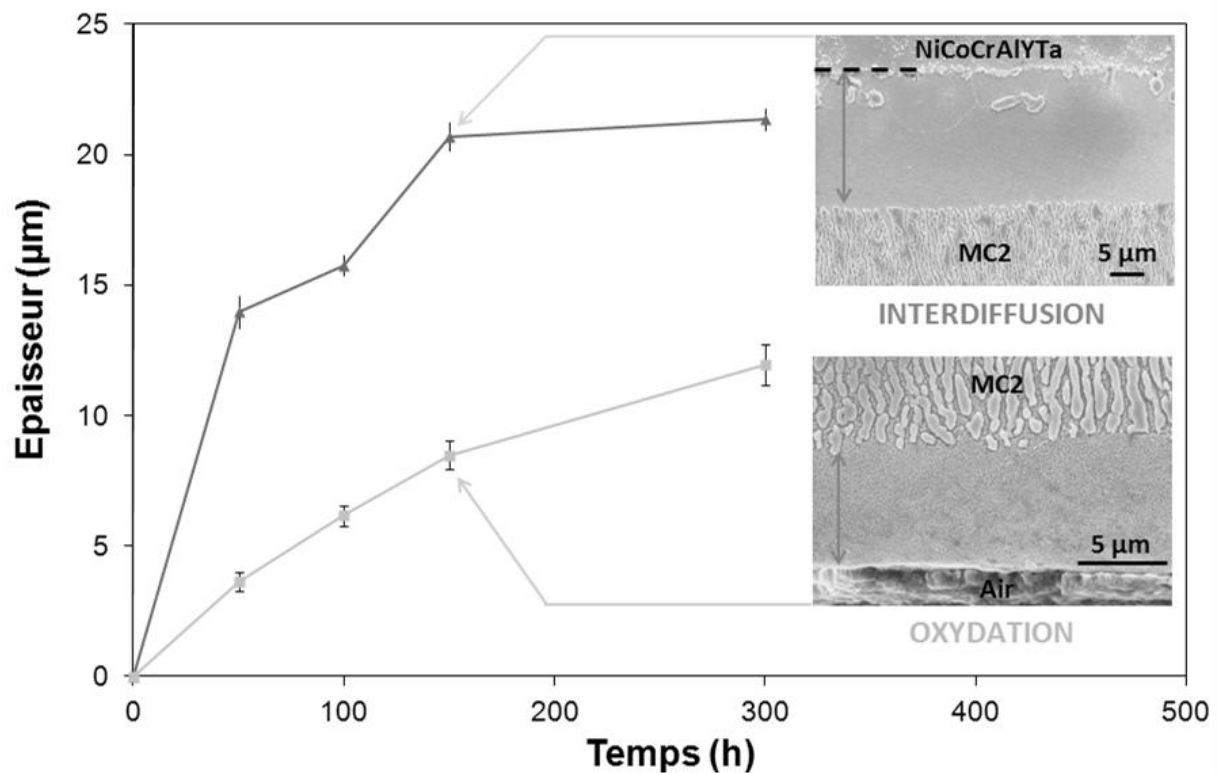


Figure 4-32 : Progression de la zone de déplétion en  $\gamma'$  liée à l'interdiffusion entre le MC2 et le MCrAlY ou à l'oxydation du MC2 nu

De même que pour l'oxydation, l'ajout d'un revêtement modifie les propriétés mécaniques du superalliage du fait de l'interdiffusion. En adoptant une démarche similaire à celle utilisée précédemment pour l'oxydation (Partie 1.2.c)), il est possible d'estimer une épaisseur de substrat non porteuse du chargement mécanique lors d'essais de fluage. La taille de cette zone est deux fois plus importante que la taille de la zone dont la microstructure est affectée. L'étude des flux de matière lors de l'interdiffusion permettrait de savoir si le substrat joue le rôle de puits ou de source de lacunes. Les propriétés du superalliage en fluage sont dépendantes de la concentration de lacunes dans le substrat.

### Synthèse

*La microstructure de la zone d'interdiffusion est relativement complexe du fait du gradient de composition chimique induisant une microstructure stratifiée. La caractérisation de la microstructure est nécessaire pour guider le futur prélèvement des micro-éprouvettes. La microstructure de la zone d'interdiffusion dépend principalement du couple température/temps de vieillissement. A 950°C et 1100°C, l'occurrence de phases est identique entre 50h et 240h. A 1050°C, nous avons constaté l'évolution de la zone  $\gamma'$ -TCP en  $\gamma'$ - $\gamma$  du fait du pompage d'aluminium dans le substrat.*

*Nous avons constaté un effet de la contrainte sur l'évolution de la microstructure  $\gamma/\gamma'$  en radeaux de type P. La mise en radeaux présente des orientations intermédiaires entre une configuration de type P et N. De plus, nous supposons que la zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée peut être consommée par la progression de la configuration de type N, liée à l'état de contraintes. Une configuration de type P peut se réorienter en type N sous l'effet de la contrainte du moment où il y a coexistence des deux configurations à l'origine. De ce fait, la zone affectée par l'interdiffusion (microstructure) peut diminuer dans le temps (spécialement à 950°C) du fait de la consommation de cette zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée. A 1050°C, la zone affectée par l'interdiffusion issue des traitements thermiques est tout d'abord stabilisée tant que le revêtement n'est pas en fin de vie puis croît avec le temps. A 1100°C, la zone affectée par l'interdiffusion croît dès le début avec le temps.*

*La comparaison entre les zones affectées par l'oxydation et par l'interdiffusion amène à la conclusion qu'en termes de déstabilisation de la microstructure du substrat monocristallin, un revêtement est légèrement plus néfaste que l'oxydation du matériau nu en condition de fluage isotherme. Néanmoins, cette condition de sollicitation n'est pas celle rencontrée par une aube (cyclage thermique, corrosion à plus basse température, etc). En conditions de cyclage thermique, on peut facilement prévoir que la cinétique de la zone de déplétion due à l'oxydation sera supérieure à la zone affectée par l'interdiffusion avec un revêtement.*

*L'épaisseur de substrat considérée comme non porteuse de chargement mécanique en fluage est supérieure à celle de microstructure affectée par l'oxydation (12 fois) et de l'interdiffusion (2-2,5 fois). C'est pourquoi, l'injection de lacunes due à l'oxydation ou à l'effet Kirkendall pendant l'interdiffusion, déjà proposée par Dryepondt pour l'oxydation, reste une hypothèse qui peut expliquer l'augmentation de la cinétique de fluage [1, 37].*



# **Chapitre 5: Caractérisation du comportement mécanique à haute température des différentes zones du système MC2/NiCoCrAlYTa**

<b>Introduction .....</b>	<b>175</b>
<b>1. Préparation des éprouvettes ultraminces .....</b>	<b>175</b>
1.1. Gamme d'épaisseur atteignable et extraction localisée.....	175
1.2. Optimisation de la procédure d'amincissement intégrant les tolérances sur les épaisseurs d'éprouvette .....	177
1.3. Etat de surface .....	180
1.4. Ecrouissage induit par le procédé .....	180
1.5. Difficultés rencontrées .....	180
<b>2. Caractérisation mécanique à haute température du gradient de propriétés sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique .....</b>	<b>182</b>
2.1. Essais sous différentes atmosphères contrôlées .....	182
2.1.a ) Essais sous vide.....	183
2.1.b ) Essais sous argon .....	185
2.1.c ) Essais sous « argon amélioré » .....	186
2.1.d ) Effet de l'atmosphère pour un essai de fluage à 950°C-240MPa .....	188
2.2. Essais de traction sur substrat .....	189
2.3. Essais de traction sur revêtement.....	193
2.4. Essais de traction sur zone d'interdiffusion .....	199
2.5. Synthèse des essais de traction : Estimation du gradient de propriétés.....	202
2.6. Gradient de propriétés physiques : Coefficient de dilatation thermique .....	203



## **Introduction**

Pour atteindre l'objectif final de cette thèse, c'est-à-dire disposer des lois de comportement associées aux différentes strates constitutives du gradient de microstructure, il faut en priorité relever un défi technique. Celui-ci consiste à prélever des éprouvettes d'épaisseur comparable à l'épaisseur des strates caractérisées dans le chapitre précédent et à les tester à différentes températures présentant un intérêt vis-à-vis de la modélisation du comportement du système. L'utilisation d'éprouvettes ultraminces, pose le problème de la contribution de la surface dans la réponse mécanique de l'éprouvette. En effet, comme cette dernière est ensuite attribuée à une des couches constituant le gradient de microstructure, il est important de s'interroger sur la pertinence de cette démarche. Les différentes étapes conduisant à la détermination des propriétés locales sont décrites dans ce chapitre. Nous avons également présenté les différents écueils qui jalonnent la démarche afin d'éviter à d'autres chercheurs de les rencontrer à leur tour.

## **1. Préparation des éprouvettes ultraminces**

Différentes techniques d'amincissement sont actuellement employées et ce, suite à des investissements plus ou moins coûteux. Nous avons dressé un état de l'art non exhaustif des techniques existantes dans le Chapitre 1 (Partie 2). Dans le cadre de notre étude, nous avons opté pour une méthode d'abrasion par polissage mécanique comparable à la méthode usuelle utilisée pour les préparations métallographiques. Ce choix est justifié par les dimensions relativement importantes de nos échantillons comparativement aux échantillons présentés dans la bibliographie. En effet, nous visons des échantillons d'une longueur utile de quelques dizaines de millimètres alors que les échantillons couramment employés ne dépassent pas plus de 5 mm. Pour ce faire, nous avons utilisé un dispositif LOGITECH CL50 couplé à un Jig P5GT. Ce dispositif est commercialisé pour réaliser des préparations de surface exploitables en EBSD du fait du faible écrouissage qu'il introduit lors de l'abrasion mécanique. Le savoir-faire du laboratoire dans la réalisation de produits minces [6, 410, 411], nous a amené à revisiter le produit commercialisé de manière à définir un protocole d'amincissement. Le protocole d'amincissement et le descriptif de ce système d'amincissement sont présentés dans le Chapitre 3 (Partie 2.4). Dans cette partie du document, nous présentons les différents aspects à contrôler lors d'un amincissement. Il s'agit essentiellement des variations d'épaisseur mesurées le long d'une éprouvette, de l'état de surface, de l'écrouissage et des contraintes résiduelles qui en résultent.

### **1.1. Gamme d'épaisseur atteignable et extraction localisée**

La Figure 5-1 illustre deux observations en coupe transverse d'échantillons que nous avons amincis par cette méthode. La Figure 5-1.a) représente la tranche d'un échantillon prélevé dans le revêtement NiCoCrAlYTa à l'état de réception. La Figure 5-1.b) illustre une coupe transverse d'un échantillon extrait du substrat après essai de fluage.

La première question que nous nous sommes posés concerne la limite de la méthode en termes d'épaisseur minimale pouvant être prélevée. La réponse est 20  $\mu\text{m}$ , actuellement. En dessous de cette épaisseur, la tenue de l'éprouvette et/ou du collage entraîne la ruine de l'éprouvette.

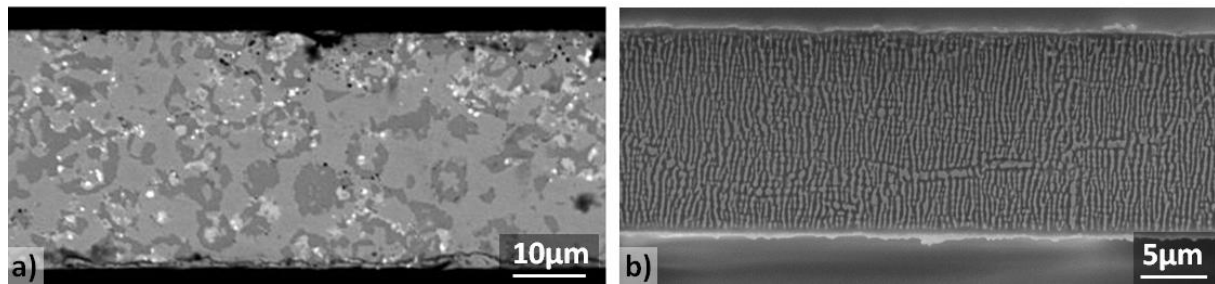


Figure 5-1 : Observation en coupe transverse d'échantillons amincis :  
a) Revêtement NiCoCrAlYTa (32 µm), b) Substrat MC2 (20 µm)

Pour l'étude du gradient de propriétés, la question de la précision avec laquelle on peut sélectionner telle ou telle strate se pose. Le dispositif d'amincissement est muni d'un micromètre indiquant en continu l'enlèvement de matière. L'enlèvement de matière correspond à l'écart entre la surface de l'échantillon à amincir et la surface de la couronne du Jig. Cette valeur, du fait des légères vibrations du système oscille légèrement lors de la rotation. Elle prend en compte aussi bien l'amincissement de l'échantillon que l'usure du Jig ou de l'abrasif utilisé. Cette valeur est indicative à environ  $\pm 10 \mu\text{m}$  sur un amincissement total. Or, dans le cadre de notre étude, nous cherchons à prélever une zone d'interdiffusion d'épaisseur égale à l'incertitude de la localisation. C'est pourquoi, nous avons procédé d'une toute autre manière pour obtenir ces échantillons. Nous nous sommes servis de l'interface substrat/revêtement qui est parsemée de particules d'alumine de sablage comme repère visuel. Le positionnement à cette interface se fait alors par une succession d'arrêts du dispositif suivis d'observations à l'œil nu ou en microscopie optique. Du fait de la présence de particules d'alumine de sablage, une différence de brillance permet de repérer l'interface à l'œil nu malgré l'état de surface résultant de l'abrasion avec un papier SiC de grade P1200. Cette observation a été confirmée par microscopie optique. La Figure 5-2 illustre le paysage microstructural caractéristique de l'interface revêtement/substrat. Sur la Figure 5-2.a), nous pouvons observer différentes zones correspondant à des microstructures caractéristiques du revêtement (Figure 5-2.b)), croissance cellulaire (Figure 5-2.c)) ou encore d'interface revêtement/substrat marquée par l'alumine de sablage (Figure 5-2.d)). L'occurrence simultanée de ces différentes microstructures peut provenir de la technique d'amincissement, de la qualité du dépôt (maîtrise de l'épaisseur de dépôt), de la rugosité de surface originale du substrat (rectification + sablage). L'obtention de cette diversité de microstructures par abrasion mécanique (localisation estimée à  $\pm 3 \mu\text{m}$ ) sur une aussi longue distance est un résultat très satisfaisant.

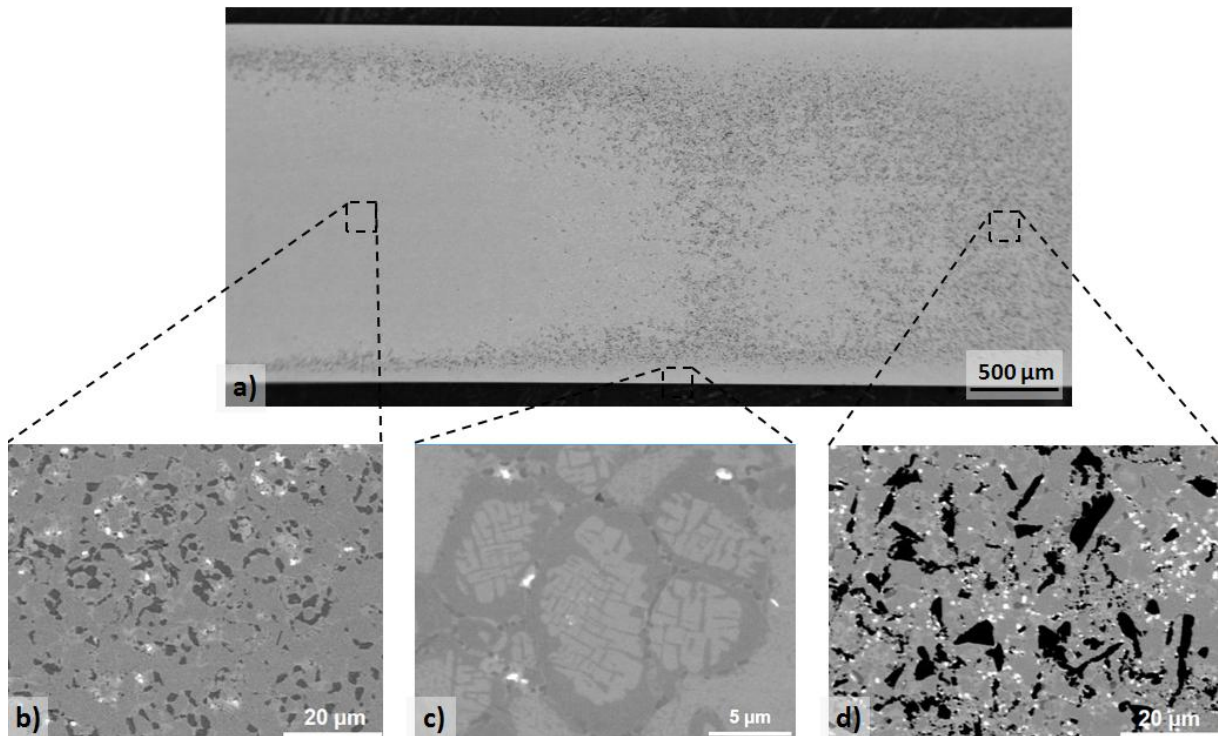


Figure 5-2 : Observation au MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface revêtement/substrat dans le plan L-TL: a) Vue macroscopique d'une partie de la zone utile, b) Zone de type revêtement, c) Zone de type  $\gamma/\gamma'$  à croissance cellulaire, d) Zone interface marquée par l'alumine de sablage (particules noires)

### 1.2. Optimisation de la procédure d'amincissement intégrant les tolérances sur les épaisseurs d'éprouvette

L'obtention d'une section d'épaisseur homogène et quasi-constante sur 20 à 30 mm de long est délicate. Cependant, cet objectif doit être atteint pour réaliser des essais mécaniques exploitables. L'échantillon « parfait », sans défaut, est une utopie qui ne peut être réalisable même via l'utilisation de moyens plus sophistiqués que le nôtre (FIB, abrasion ionique ou laser). Il convient néanmoins de minimiser la quantité de défauts. Il est primordial de distinguer les effets de bord des effets de surfaces. Par exemple, un effet de surface peut être associé, à un défaut de parallélisme entre les deux faces de l'échantillon du fait d'un défaut de collage, à un défaut machine (angle d'attaque) ou encore à une accumulation de produits d'abrasion, etc.. L'émoussement des arêtes de l'échantillon est un phénomène de bord fréquemment rencontré lors du polissage mécanique. C'est pourquoi, nous avons testé différentes configurations de positionnement d'échantillons. Suite à l'amincissement des deux faces d'un même échantillon, nous avons effectué des coupes transverses afin de mesurer l'épaisseur tout le long de la zone utile pour chacune des configurations. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la Figure 5-3. Ils permettent de sélectionner la configuration optimale. Dans notre cas, les configurations 3 et 4 semblent moins sensibles aux effets de bord.

Le fait de débiter la pièce en rubans et de les coller sur le plateau en verre avec un écart entre chaque ruban (configuration 1) permet d'assurer une meilleure stabilité du système lors de l'amincissement par rapport à la pièce entière (configuration 2), et ce pour une même surface de polissage. Cette stabilité se répercute sur le profil en épaisseur. La zone pincée à cœur sur la configuration 2 peut provenir d'une flexion de l'échantillon lors du



collage sous presse, d'un décollement local du fait d'un cisaillement de la colle plus important ou d'une accumulation de produits d'abrasion. Pour ces deux types de configurations, nous observons en extrémité d'échantillon une réduction de l'épaisseur liée aux effets de bord précédemment introduits. La zone affectée par cet émoussement semble être inférieure à 3 mm sur la configuration 1. Une zone centrale de plus de 14 mm sur 20 mm semble être uniforme en épaisseur. La longueur affectée par l'effet de bord semble être indépendante de la longueur de l'échantillon du moment où celle-ci est supérieure à 20 mm. Nous n'avons pas testé de languette de taille inférieure à 20 mm. Ceci implique que pour obtenir une zone utile de 20 mm de long avec cette configuration, il est nécessaire d'avoir une longueur initiale d'au moins 26 mm. Il suffit par la suite de débiter les extrémités affectées par l'émoussement. Ainsi, il est plus favorable de débiter des bâtonnets dans une macro-éprouvette avant amincissement.

Si nous comparons ce résultat à ceux des deux configurations restantes, nous pouvons dire que l'ajout de matière supplémentaire en extrémités d'éprouvettes (têtes d'éprouvette (configuration 3) ou de matière rapportée (configuration 4)) permet de s'affranchir des effets de bords de manière égale. La configuration 4 permet également d'éviter l'émoussement des arêtes latérales.

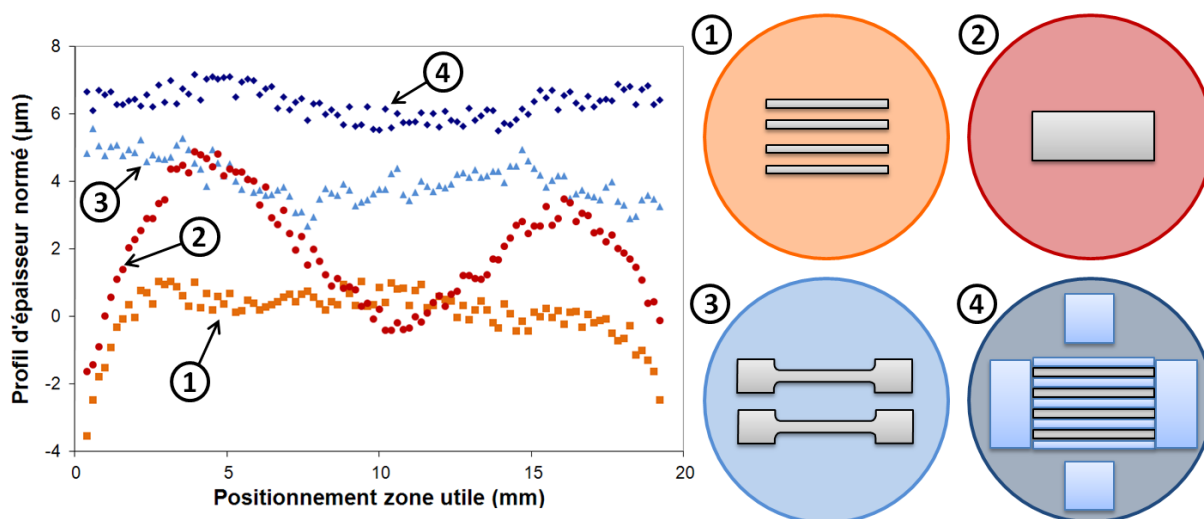


Figure 5-3 : Profils d'épaisseur normalisés pour une configuration donnée le long de la zone utile

Un critère autre que le profil d'épaisseur est à prendre en compte. Il s'agit de la vitesse d'amincissement. Le temps de finition étant identique quelle que soit la configuration. La configuration 1 est celle pour laquelle la vitesse d'amincissement est maximale ( $200-300 \mu\text{m.h}^{-1}$  au maximum pour quatre échantillons). La configuration 2, bien que peu intéressante en termes de variation d'épaisseur, est relativement rapide ( $150-200 \mu\text{m.h}^{-1}$ ). L'ajout de plots de matière donne lieu à une surface à abraiser plus importante et à une pression de contact plus faible. Ceci réduit considérablement la vitesse d'amincissement. Les configurations 3 et 4 conduisent respectivement à une vitesse d'amincissement de  $80-120 \mu\text{m.h}^{-1}$  pour deux échantillons et  $30-50 \mu\text{m.h}^{-1}$  pour quatre échantillons.

Ces observations peuvent être synthétisées comme suit :

- La configuration 2 n'est pas propice à la réalisation de produits minces.
- La configuration 1 est un moyen rapide d'obtenir des éprouvettes ultraminces du moment où la disponibilité matière n'est pas le point bloquant.
- La configuration 4 est destinée à la réalisation d'éprouvettes ultraminces où la disponibilité de la matière est un point bloquant
- La configuration 3 indique que la zone utile d'éprouvettes plates de traction est homogène en épaisseur.
- L'emploi d'un micromètre à contact (palmer) est justifié du fait de l'homogénéité de l'épaisseur.

Au cours d'une étude préliminaire sur l'alliage 718, utilisant abondamment la procédure d'amincissement par abrasion mécanique lente réalisée, nous avons effectué 102 essais de traction sur éprouvettes amincies. Nous avons mesuré l'épaisseur en 5 points sur chacune des zones utiles en utilisant avec soin un palmer. Ceci nous a permis de recueillir une base de données quant à la dispersion des variations d'épaisseur sur la configuration 3. La Figure 5-4, qui rassemble l'ensemble des mesures, met en évidence à la fois, l'évolution de la dispersion des variations effectives d'épaisseur (carrés évidés) et les variations relatives en fonction de l'épaisseur de l'éprouvette (losanges pleins).

La variation d'épaisseur correspond à l'écart-type mathématique calculé sur les 5 points de mesure par éprouvette. Il est important d'indiquer que la précision du micromètre (1  $\mu\text{m}$ ) permet d'indiquer une variation minimale en épaisseur de 0,4  $\mu\text{m}$  (4 mesures à 34  $\mu\text{m}$  et 1 à 35  $\mu\text{m}$ , par exemple). C'est pourquoi cette mesure est relativement sévère. Un moyen de mesure d'épaisseur non destructif plus précis permettrait de se rendre compte de notre surestimation de la variation d'épaisseur après amincissement. Nous pouvons cependant faire le constat que les variations d'épaisseurs mesurées sont plus faibles pour les éprouvettes d'une épaisseur inférieure à 100  $\mu\text{m}$ .

Logiquement, nous constatons que les variations relatives d'épaisseur pour les éprouvettes épaisses sont moins importantes que pour les éprouvettes minces. Cependant, il est important de noter que, dans le pire des cas, pour des éprouvettes de 20 micromètres d'épaisseur, l'erreur est comprise entre 5 et 8 %.

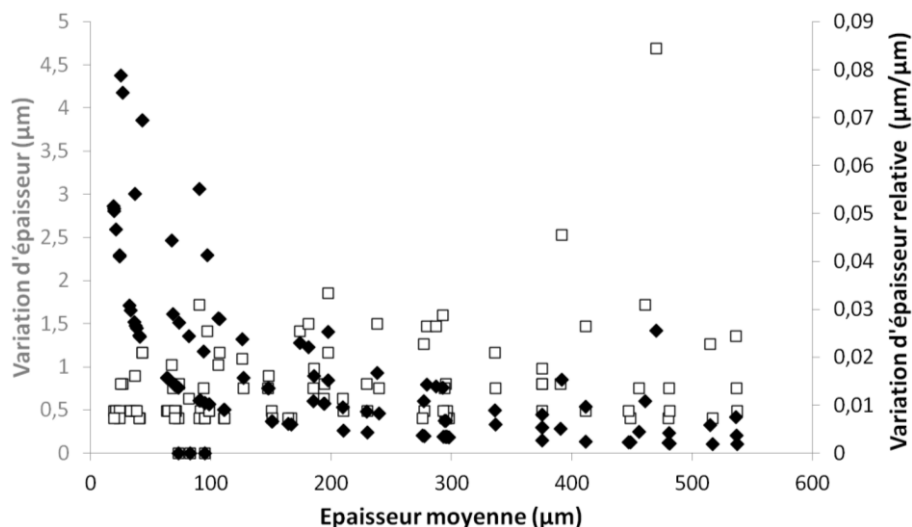


Figure 5-4 : Variation d'épaisseur vraie et relative en fonction de l'épaisseur de l'éprouvette

### 1.3. Etat de surface

Malgré le nettoyage du dispositif entre chaque étape de finition, des rayures isolées sont toujours présentes (entre 5 et 10 sur toute une surface) et ce, dans des directions aléatoires. Ces rayures peuvent ainsi être perpendiculaires à la direction de sollicitation mécanique. L'encrassement du Jig ne permet pas un état de finition suffisant par voie automatique. L'emploi de feutres pour polissage diamant provoque le même type de rayures isolées sur ce dispositif. C'est pourquoi, les polissages à la poudre diamantée (3  $\mu\text{m}$  puis 1  $\mu\text{m}$ ) sont effectués manuellement. Nous prenons la précaution d'orienter les éprouvettes de manière à ce que l'axe des éprouvettes soit tangent à la circonférence du disque. Suite à cette opération, nous avons mesuré la rugosité par interférométrie optique. Nous obtenons une valeur de rugosité  $R_a$  de  $0,003 \pm 0,002 \mu\text{m}$ .

### 1.4. Ecouissage induit par le procédé

Le processus d'amincissement utilise l'abrasion mécanique. Cette technique est suspectée de générer un écouissage du matériau en surface. Bien évidemment, la profondeur de la zone écouie dépend des conditions d'abrasion. En utilisant un nanoduromètre nous avons évalué la profondeur de cette zone écouie en utilisant deux matériaux : l'un écouissable et l'autre à haute limite d'élasticité très peu écouissable. Les références GF et GG correspondent respectivement à une taille moyenne de grains de 12 et 115  $\mu\text{m}$ . Les labels SS et DP correspondent à l'état métallurgique solution solide (SS) et durci par précipitation (DP). Les mesures présentées sur la Figure 5-5 indiquent que la profondeur de la zone écouie n'excède pas plus de 250 nanomètres.

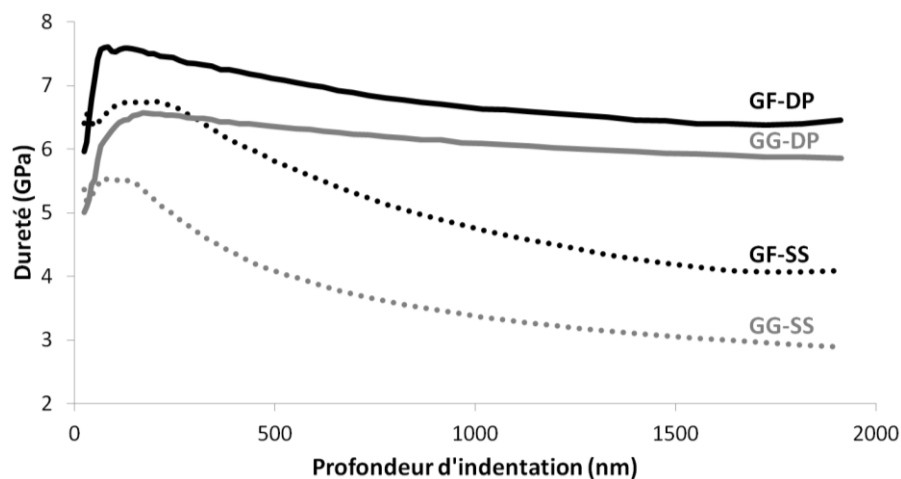


Figure 5-5: Mesure de la zone écouie par essais de nanoindentation instrumentée sur deux types de matériaux : écouissables (SS) et peu écouissable (DP)

### 1.5. Difficultés rencontrées

L'obtention d'éprouvettes ultraminces n'est pas immédiate. Le dispositif d'amincissement utilisé nous permettait initialement d'amincir jusqu'à une épaisseur de 70  $\mu\text{m}$ . En deçà de cette épaisseur, les éprouvettes se décollaient du support, se déchiraient, se pliaient, s'enroulaient, etc.. L'optimisation de ce procédé permet maintenant d'atteindre des épaisseurs de 20  $\mu\text{m}$  avant rupture mécanique de l'échantillon. La Figure 5-6 illustre une

rupture mécanique d'éprouvettes en MC2 lorsque l'épaisseur est trop fine (17  $\mu\text{m}$ ). Cette rupture s'est produite lors de l'étape de finition.

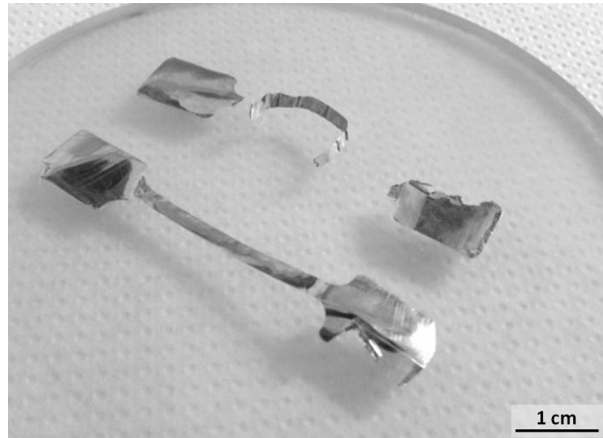


Figure 5-6 : Rupture mécanique d'éprouvettes en MC2 lors de l'aminçissement (épaisseur de 17  $\mu\text{m}$ )

### Synthèse

*Le dispositif d'aminçissement sélectionné permet l'aminçissement de matière (éprouvettes) de grande dimension (35 mm) avec une faible variation d'épaisseur (2  $\mu\text{m}$ ).*

*Différentes configurations et géométries d'échantillons ont été amincies. Nous avons ainsi pu identifier les configurations optimales répondant à deux critères : minimisation de la durée de fabrication et disponibilité de la matière.*

*Nous avons pu réaliser des aminçissements dans la gamme d'épaisseur 20-500  $\mu\text{m}$ . Nous avons constaté une meilleure stabilité du dispositif pour les faibles épaisseurs (épaisseur <100  $\mu\text{m}$ ). Ceci se traduit par un profil d'épaisseur plus régulier avec une variation d'épaisseur plus faible (+/-1  $\mu\text{m}$ ).*

*Un micromètre de contrôle permet de quantifier l'enlèvement de matière d'un échantillon à une dizaine de micromètres près. Une technique d'aminçissements interrompus suivis d'observations a été employée pour une localisation plus précise de la zone de prélèvement. Ceci a été mis en place pour les éprouvettes de type « zone d'interdiffusion » (Z.I.).*

## **2. Caractérisation mécanique à haute température du gradient de propriétés sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique**

Le comportement mécanique d'éprouvettes dont l'épaisseur peut atteindre quelques dizaines de nanomètres a pu être investigué via le développement de machines dédiées à des applications dans le domaine de la microélectronique. Ces dispositifs astucieux ne peuvent être utilisés dans notre cas compte tenu des conditions de sollicitation, en particulier, les hautes températures. Ainsi, la caractérisation du comportement mécanique à haute température de ce genre de produits ultraminces impose le développement de bancs d'essais dédiés. Notre objectif ici n'est pas de caractériser l'effet de l'épaisseur des éprouvettes sur la résistance à l'endommagement mais plutôt de définir l'épaisseur critique au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet d'épaisseur. En effet, nous souhaitons caractériser les propriétés volumiques d'un produit mince et donc nous affranchir au maximum des effets de surfaces. C'est pourquoi, nous avons apporté un soin particulier à l'atmosphère dans laquelle est conduit l'essai mécanique. Suite au choix et à l'optimisation de l'atmosphère d'étude, nous avons réalisé des essais de traction à haute température sur les différentes zones caractéristiques du gradient de microstructure : substrat, revêtement et zone d'interdiffusion à l'état de réception. Nous présentons ces résultats dans le paragraphe suivant.

### **2.1. Essais sous différentes atmosphères contrôlées**

L'atmosphère d'essai peut avoir un impact considérable sur la réponse mécanique d'une éprouvette, notamment sur des géométries à fort ratio surface/volume. Les atmosphères souvent nommées « inertes » et communément utilisées dans le cadre d'essais mécaniques à haute température sont le vide, l'argon ou encore l'argon hydrogéné [1, 4, 24, 35, 37, 79]. Mais aucune de ces atmosphères n'est réellement inerte du fait de la très grande stabilité de l'alumine et de la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau résiduels dans ces gaz. Afin de réduire l'oxydation à haute température d'alliages métalliques, il convient de réduire au maximum la pression partielle en dioxygène ( $p_{O_2}$ ) dans l'enceinte. La  $p_{O_2}$  dans de telles atmosphères est comprise entre  $1.10^{-5}$  et  $5.10^{-10}$  bar, sauf dans l'Ar-H<sub>2</sub> où elle peut être beaucoup plus faible mais où de la vapeur d'eau peut être présente dans des quantités équivalentes. Dans cette gamme de pressions partielles, des oxydes stables (Diagramme d'Ellingham en Annexe 1) à faible cinétique de croissance se forment à haute température, tels que l'alumine- $\alpha$ . Dans les systèmes étudiés, nous nous attendons à la formation d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dont la croissance ne peut être empêchée qu'en dessous d'une  $p_{O_2}$  de  $10^{-36}$  et  $10^{-33}$  bar respectivement 950 et 1100°C. Rappelons que la cinétique de croissance d'une couche dense d'alumine- $\alpha$  n'est pas ou peu sensible à la  $p_{O_2}$ , du moment où celle-ci permet la formation de l'oxyde [356].

C'est pourquoi, nous avons testé différentes atmosphères couramment employées dans le domaine de la mécanique à haute température, à savoir le vide, l'argon de haute pureté et l'argon de haute pureté désoxydé.

### 2.1.a) Essais sous vide

Un vide secondaire d'air de  $2,5 \cdot 10^{-6}$  mbar correspond à une  $p_{O_2}$  de  $5,0 \cdot 10^{-7}$  mbar. Du point de vue de la thermodynamique des processus à l'équilibre, ce niveau de vide n'empêche pas la formation de l' $\alpha$ -alumine. De plus, il a été montré dans la littérature que la croissance de cette alumine est mixte [425] et majoritairement anionique [426]. Ce type de cinétique de croissance, gouverné par la diffusion de l'anion  $O^{2-}$  à travers la couche d'oxyde, dépend assez peu de la pression partielle d'oxygène. Ainsi, la croissance de la couche d'oxyde se fait aussi vite sous air que sous atmosphère à faible  $p_{O_2}$  [356]. De plus, en supposant que l'on puisse réduire voire inhiber la croissance de cette couche d'alumine, se pose le problème des tensions de vapeur des éléments métalliques constitutifs de l'alliage. Le phénomène de sublimation est tantôt exploité tantôt subi dans de nombreux procédés (EB-PVD, fabrication additive, MET ou MEB haute température, etc.). Les tensions de vapeurs des différents éléments constitutifs de nos alliages sont reportées sur la Figure 5-7. L'aluminium, le chrome, le nickel, le cobalt et l'yttrium ont des tensions de vapeur relativement élevées. Si l'on fait une expérience dans une atmosphère statique, un équilibre va être atteint et la sublimation de ces éléments n'aura pas de conséquence. Mais sous vide ou dans un flux de gaz important, ou encore en présence d'un point froid dans le réacteur où les espèces vont condenser, l'échantillon, s'il n'est pas protégé par une couche d'oxyde continue, va relâcher ces éléments en continu dans le gaz.

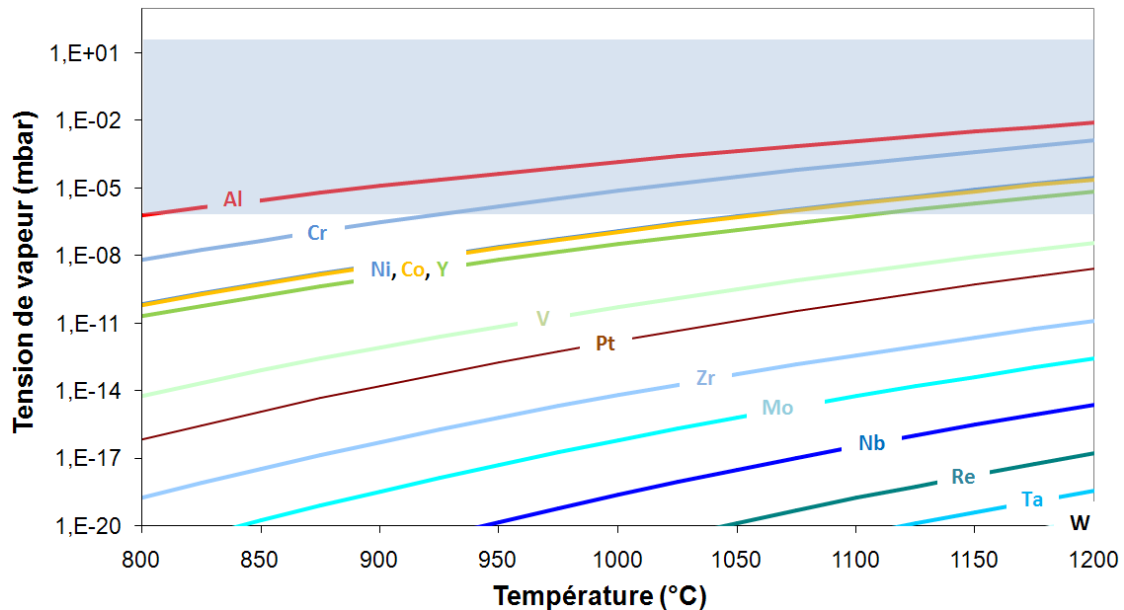


Figure 5-7 : Tension de vapeur de différents éléments chimiques en fonction de la température

Ce phénomène de volatilisation a été mis en évidence lors des premiers essais à haute température sous vide pour des durées d'essais inférieures à l'heure. Ainsi, de nombreux essais sous vide ont entraîné la formation de dépôt sur le tube en quartz, et ce, même en ayant préalablement pré-oxydés les échantillons et les lignes d'amarrage. Dès 950°C, la sublimation de l'échantillon et de la ligne d'amarrage ont lieu lors des maintiens en température (Figure 5-8.a)). Le niveau de vide étant constant dans la micro-machine, une hausse de la température d'essai favorise ce phénomène de sublimation en augmentant sa cinétique (Figure 5-8.b)). Il est donc fortement déconseillé d'imposer un vide secondaire au-delà de 950°C. Nous n'avons pas réalisé d'essais à plus basse température dans ce genre d'atmosphère.

A titre d'exemple, l'image des trous oblongs de la ligne fixe en MC2 est reproduite sur le tube en quartz via un dépôt. Au delà du phénomène physique, ce transfert de matière opacifie le tube de quartz et induit donc la mise hors service du dispositif de suivi de déformation. Ce choix d'atmosphère est donc incompatible avec la méthode de mesure dimensionnelle choisie.

Un essai rigoureux de sublimation de MC2 a été réalisé sur ce banc d'essai de manière à estimer la cinétique d'évaporation du MC2 dans une telle atmosphère ( $2,0 \cdot 10^{-6}$  mbar) à  $950^{\circ}\text{C}$  (Figure 5-8.c)). Pour se faire, deux plaquettes de MC2, polies jusqu'au papier SiC de grade P1200, mesurées et pesées, ont été fixées à chacun des thermocouples de régulation. Une plaquette en silice a été maintenue sur une nacelle en platine proche des échantillons. Un tel essai a écarté le micromètre optique lors du maintien à haute température ( $950^{\circ}\text{C}$ ) au bout de 12h d'essai. Une constante d'évaporation, dont la cinétique a été considérée comme linéaire, a pu être calculée à partir des variations de masse des plaquettes de MC2:  $k_{\text{évap}}(950^{\circ}\text{C}) = 6,5 \cdot 10^{-10} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , soit environ  $3 \text{ nm.h}^{-1}$  de MC2.



Figure 5-8 : Aspect de l'enceinte d'essai suite à la sublimation d'éléments d'alliage du MC2 :  
a) Essai 14h à  $950^{\circ}\text{C}$ , b) Essai 6h à  $1050^{\circ}\text{C}$ ,  
c) Montage visant à quantifier et identifier la volatilisation

Une analyse XPS du dépôt formé sur la plaquette de silice indique la présence des éléments chimiques les plus volatiles (Ni, Al, Cr, Co). Le cobalt s'avère être en moindre quantité. Le MC2 a une composition chimique relativement complexe. Du fait de la superposition des raies de sorties des éléments en analyses XPS, nous ne pouvons pas avancer avec certitude la présence des autres éléments constitutifs de l'alliage tel que Mo, Ta, W. Les pics de ces éléments sont noyés dans le bruit d'analyse. Néanmoins, les éléments majoritairement trouvés sont le nickel, le chrome et l'aluminium à hauteur de respectivement : 30%, 20%, 50%. Le phénomène de sublimation, tout comme celui d'oxydation, est un phénomène sélectif qui peut conduire à la déstabilisation d'une microstructure. Les teneurs mesurées en Al, Cr et Ni, différentes de la composition nominale de l'alliage, sont en accord avec les valeurs de tension de vapeur et de la composition de l'alliage. Dans notre cas, nous pouvons proposer le mécanisme suivant : la sublimation concomitante de l'aluminium et du chrome suggère fortement que ce phénomène se

déroule essentiellement à l'aplomb de la matrice. Au fur et à mesure de la sublimation de l'aluminium et du chrome, la fraction surfacique de matrice croît en augmentant considérablement la surface d'échange. En effet, nous supposons que la sublimation de l'aluminium depuis la phase intermétallique est moins favorisée (liaison intermédiaire entre une liaison à caractère métallique et covalente) comparativement à celle de l'aluminium en solution solide dans la matrice. Même s'il n'est pas envisageable de poursuivre les essais à haute température sous vide, nous avons estimé l'impact de l'évaporation sur les propriétés en fluage du MC2 en Annexe 4.

#### 2.1.b ) Essais sous argon

L'écrantage de la mesure du déplacement et la sublimation du matériau nous ont amenés à modifier l'environnement utilisé lors de nos essais. L'emploi d'argon voire même d'argon hydrogéné, contribue à l'amélioration de la durée de vie d'éprouvettes paroi mince [1, 37]. Les éprouvettes sont tout de même oxydées en fin d'essai. Nous avons testé le MC2 sous une atmosphère d'argon contenant 50ppm d'impuretés dont environ 10ppm de dioxygène. Cette pression partielle d'oxygène est largement suffisante pour oxyder différents constituants du MC2. Cependant, dans le cas où l'enceinte est mise sous pression puis isolée, un appauvrissement progressif en dioxygène, consommé par l'oxydation des lignes d'amarrage et de l'éprouvette, a certainement lieu. Compte tenu du volume de l'enceinte d'essai, la consommation totale de l'oxygène par croissance exclusive d'une couche d'oxyde sur l'éprouvette conduirait à une épaisseur d'alumine de 150 nm. Pour tenter de valider ce calcul, nous avons adopté la même démarche que pour l'essai de sublimation (mesure et pesée des échantillons avant/après essai). Différentes températures ont été étudiées (950°C, 1050°C, 1100°C et 1150°C). Après 20h passées à chacune de ces températures, le gain de masse est de  $1,75 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  soit 1,72  $\mu\text{m}$  d'alumine formée à 1150°C durant 20h. La source d'oxygène est donc supérieure à celle introduite par l'argon dans l'enceinte (adsorption d'eau et de dioxygène sur les parois de l'enceinte et notamment le tube en quartz). Avec une telle constante d'oxydation, l'épuisement du volume d'oxygène du réacteur aurait du avoir lieu en 7-8 minutes. La source d'oxygène est ainsi 47 fois plus importante que celle apportée par l'argon. Raffaitin [193] a trouvé une constante d'oxydation parabolique à 1150°C de  $8,2 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le MC2 dans un flux d'air synthétique avec un gain de masse de 0,38  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  au bout de 20h. Ce gain de masse correspond à la formation d'une couche d' $\alpha$ -alumine de 2,0  $\mu\text{m}$  au bout de 20h, ce qui est très proche de ce que nous avons trouvé dans l'argon. L'analyse DRX d'un de ces échantillons avec un angle d'incidence faible (2° et 4°) permet d'identifier la nature des oxydes formés lors de ces maintiens en température, tels que l'alumine et la chromine (Figure 5-9). La chromine provient probablement du maintien de 20h à 950°C. Ces identifications ont été confirmées par analyses Raman (Figure 5-11). En conclusion, ce type d'environnement ne permet pas de s'affranchir des effets d'oxydation mais empêche la sublimation d'éléments d'alliage du MC2.



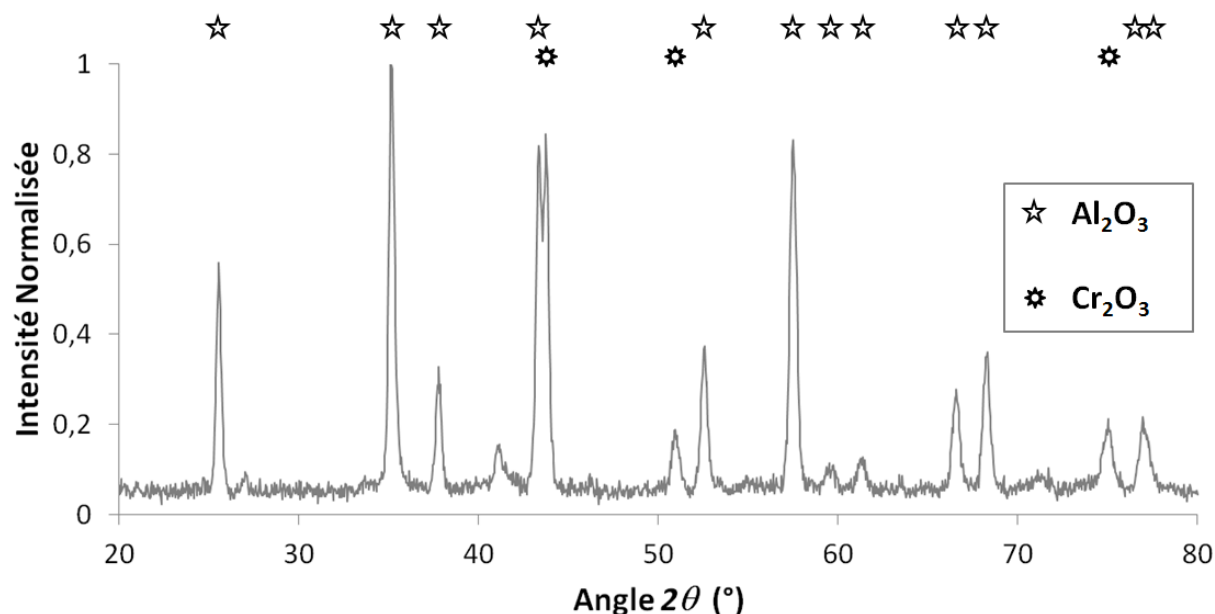


Figure 5-9 : Diagramme RX d'un échantillon oxydé sous air haute pureté (20h à 950°C, 1050°C, 1100°C et 1150°C)

### 2.1.c) Essais sous « argon amélioré »

L'emploi d'argon hydrogéné peut générer une diffusion de l'hydrogène dans l'alliage ou encore la réduction d'oxydes, ce qui pourrait favoriser le phénomène de sublimation. L'objectif suivant a donc été de dégazer l'enceinte et de piéger l'oxygène avant de réaliser l'essai de fluage sous pression atmosphérique d'argon. Pour ce faire, nous avons utilisé des pièges à oxygène (« getters ») sous la forme de copeaux de zirconium qui forme un oxyde très stable à croissance relativement rapide par rapport à l'alumine. Nous avons également mis au point une procédure d'étuvage. Si besoin, un dispositif purificateur peut être rajouté sur la ligne d'arrivée d'argon avant le réacteur, mais nous avons vu précédemment que l'apport d'oxygène par le gaz inerte n'est pas le problème majeur. C'est finalement la pression partielle d'eau qui mérite d'être abaissée le plus possible. La Figure 5-10 présente une comparaison des microstructures au voisinage de la surface en contact avec le milieu pour deux échantillons ayant été testés sous argon haute pureté « amélioré » ou non. Le soin apporté au contrôle de l'atmosphère d'essai a un impact considérable sur l'épaisseur de la zone affectée par l'oxydation. Sous argon haute pureté « amélioré », la zone de déplétion est quasi inexistante, inférieure à la taille d'un précipité  $\gamma'$  à l'état de réception. Pour un maintien équivalent, sous argon non « amélioré », l'épaisseur de la zone de déplétion est d'environ 6  $\mu\text{m}$ , soit 13 rangées de précipités  $\gamma'$ . Cette différence d'oxydation peut s'expliquer par quatre choix protocolaires lors des essais mécaniques :

- l'étuvage de l'enceinte avant de débiter chaque essai mécanique (15 minutes sous vide à 300°C avec éprouvette), qui permet de désorber l'eau et ainsi de réduire la pression en vapeur d'eau à haute température.
- l'injection d'argon haute pureté à 300°C au sommet du doigt de gant (au niveau d'une nacelle chargée de copeaux de zirconium) jusqu'à obtenir une pression totale de 1,3 bar dans l'enceinte.
- Le choix de travailler en surpression atmosphérique d'argon et non en flux continu (non renouvellement en impureté oxydante)

- le maintien à 300°C pendant 15 minutes, qui permet l'appauvrissement en dioxygène par l'oxydation préférentielle du zirconium à cette température.

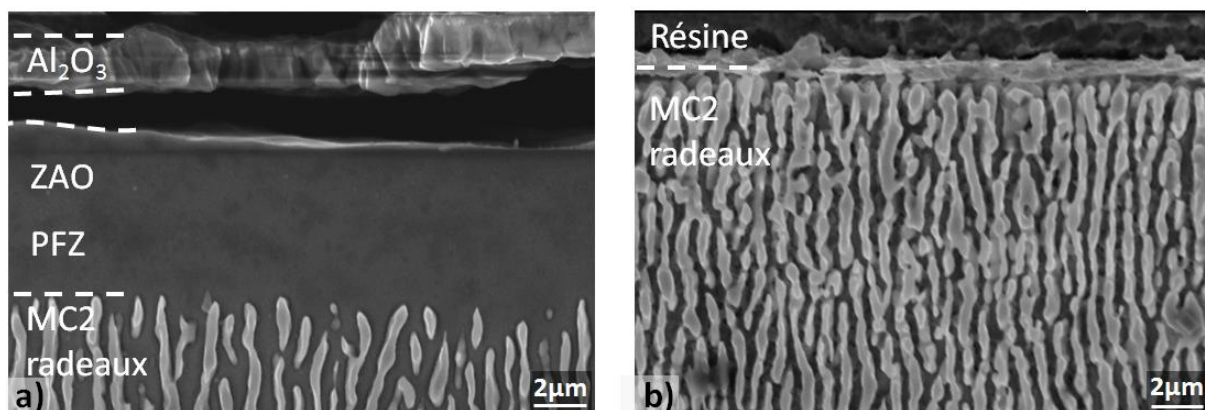


Figure 5-10 : Zone affectée par l'oxydation selon l'atmosphère "inerte" employée dans l'enceinte :  
a) Essai sous argon haute pureté, b) Essai sous argon haute pureté "amélioré"

Nous avons réalisé des analyses par spectrométrie Raman en absorption pour la chromine et en fluorescence pour l'alumine suite aux essais réalisés sous les différentes atmosphères (vide, argon haute pureté amélioré ou non). Nous avons identifié l'alumine- $\alpha$  (argon haute pureté amélioré ou non) et la chromine (argon haute pureté amélioré) suite aux différentes atmosphères. Ces atmosphères ne permettent pas d'empêcher la formation de l'alumine. Cependant, nous pouvons apporter des informations supplémentaires quant à l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le rapport temps d'analyse/intensité du signal peut servir d'indicateur quant à l'épaisseur de matériau excitée par le laser monochromatique. L'alumine est très sensible aux analyses Raman en fluorescence. Des temps d'analyse d'une seconde sont largement suffisants pour l'identification sur oxyde dense et épais ou poudre. Ceci a été le cas pour l'échantillon ayant évolué sous argon haute pureté. Le temps nécessaire à l'obtention d'un signal convenable pour les échantillons ayant évolué sous vide ou sous argon haute pureté amélioré est 180 fois plus élevé (Figure 5-11). Ceci implique des épaisseurs de couches d'oxydes largement inférieures à la profondeur de pénétration du laser. De plus, sur l'échantillon oxydé sous argon haute pureté, la chromine est visible par DRX mais pas par analyse Raman. L'alumine, relativement épaisse dans ce cas, occulte peut être la réponse de la chromine.

L'emploi d'argon a permis de palier au problème de la sublimation. Le choix du protocole de purification adopté permet de limiter également la croissance de ces couches d'oxyde. En termes d'environnement, la procédure d'essai sur produits ultraminces est donc définie.

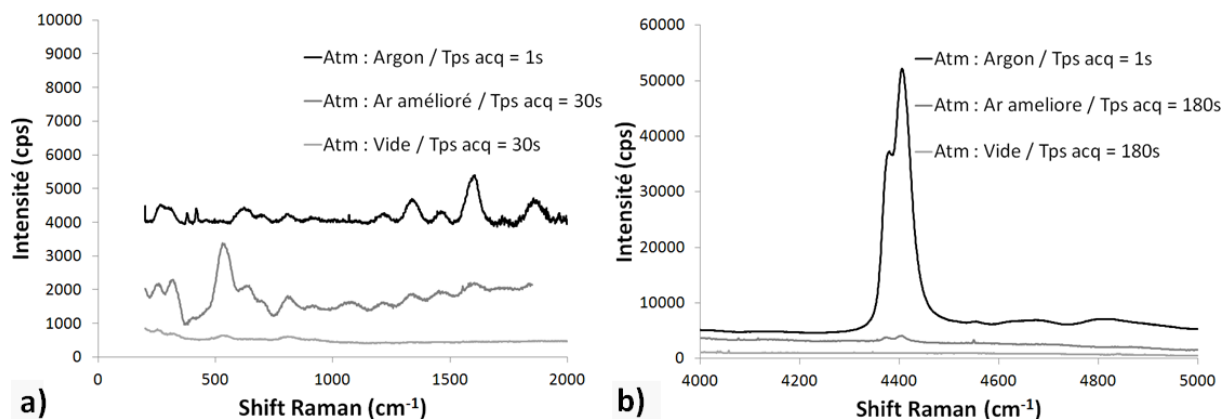


Figure 5-11 : Analyses Raman correspondant aux différents essais sous atmosphère contrôlée :  
a) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2.1.d) Effet de l'atmosphère pour un essai de fluage à 950°C-240MPa

La zone de déplétion est un excellent repère microstructural pour quantifier l'oxydation. Certains modèles considèrent cette zone de déplétion comme non porteuse du chargement mécanique. Nous avons ainsi calculé la consommation de section du fait de l'évaporation et de l'oxydation sous argon à 950°C au cours du temps pour des éprouvettes de 50 et 200  $\mu$ m. Ce calcul nous a permis d'estimer l'évolution de la contrainte et donc de l'impact sur la vitesse de fluage en régime secondaire au cours du temps. La Figure 5-12 précise l'amplitude de ces effets. Le retour sur essais mécaniques permet d'estimer la zone affectée par l'oxydation pour un essai de fluage à 10 fois plus importante que la zone de déplétion observée. Cet écart entre zone affectée microstructuralement et mécaniquement peut s'expliquer à l'échelle atomique par le profil de composition chimique et la diffusion de lacunes. Lors de simulations d'effet de la zone de déplétion à 950°C, la vitesse de fluage d'une éprouvette de 50  $\mu$ m d'épaisseur est multipliée par 3 au bout de 250h sous vide comme sous argon haute pureté. Ce facteur multiplicatif vaut 1,2 pour une éprouvette d'épaisseur initiale de 200  $\mu$ m évoluant dans ces deux atmosphères. Ne constatant pas de zone de déplétion dans le cas d'atmosphère d'argon haute pureté « amélioré », nous considérons cet effet de surface négligeable vis-à-vis de la réponse mécanique en fluage à haute température des éprouvettes ultraminces ( $k_{\varepsilon}(t)=1$ ).

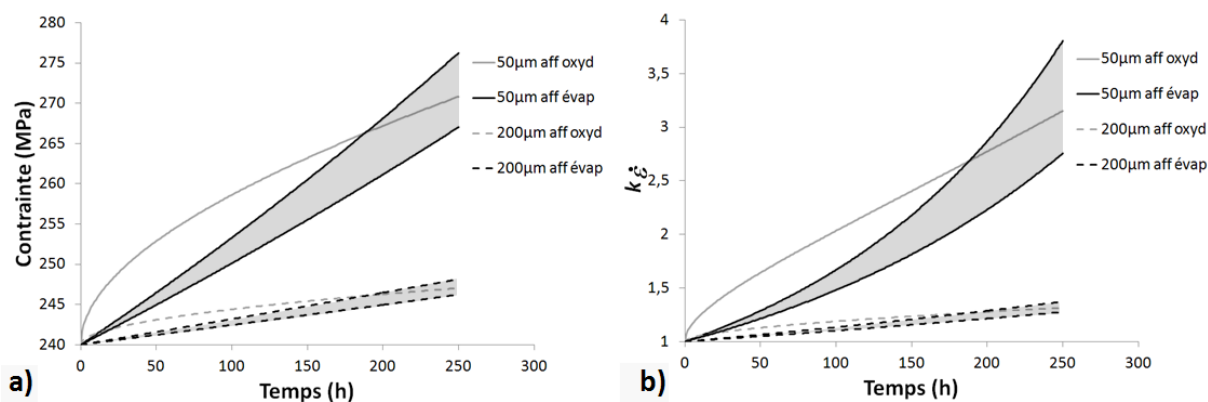


Figure 5-12 : Effet de l'oxydation et de l'évaporation du MC2 sur la réponse en fluage à 950°C-240MPa : a) Contrainte vue par la zone porteuse, b) Coefficient d'impact sur la vitesse de fluage secondaire

## 2.2. Essais de traction sur substrat

Des essais mécaniques de traction sur des éprouvettes de MC2 de 130  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été réalisés à 950°C, 1050°C et 1100°C sur la microstructure état de réception ( $2,1 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1} < \dot{\epsilon}_{\text{Elast}} < 1 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ). Nous avons rassemblé sur la Figure 5-13 les courbes « contrainte nominale - déformation nominale » correspondant aux trois températures étudiées. Deux clichés sont également reportés sur cette figure, à savoir : la répartition macroscopique des dendrites ainsi que la microstructure cuboïdale  $\gamma/\gamma'$  représentative de l'état de réception. La déformation vraie a été calculée à partir des mesures optiques pour les températures 950°C et 1050°C et du déplacement de la traverse pour la condition 1100°C. Le déplacement de la traverse prend en compte les variations dimensionnelles totales de la ligne. Malgré la grande différence de raideur entre la ligne et l'éprouvette, la stabilisation thermique de la ligne et la ductilité du platine entre le mors (ligne) et le mors serrant de l'éprouvette peuvent expliquer cet écart entre la mesure de déformation via le déplacement de la traverse et la mesure optique. A cette température, la forte luminosité sature le capteur CCD du micromètre optique, rendant impossible le seuillage nécessaire à la mesure. L'emploi d'un filtre optique est ainsi justifié. Nous n'avons pas rencontré ce problème sur le banc de fluage dont la conception est identique. L'analyse des courbes de traction nous permet de mesurer la diminution des propriétés mécaniques ( $E$ , limite d'élasticité et  $R_m$ ) en fonction de la température. Par rapport aux essais de Cormier [208], nous notons une ductilité beaucoup plus faible pour nos échantillons ( $16,4\% < A\%_{\text{Cormier}} < 23,4\%$  et  $3,0\% < A\%_{\text{Ce travail}} < 3,5\%$ ). Cet écart de ductilité peut s'expliquer par l'effet produit mince et en particulier par la proportion importante de porosités ( $26 \text{ mm}^{-2}$ ) de taille moyenne 16 fois plus faible que l'épaisseur de l'éprouvette. Les pores de plus grands diamètres sont 5 fois plus petits que l'épaisseur de l'éprouvette. La taille relative de ces défauts par rapport à l'épaisseur de l'éprouvette constitue probablement l'origine des écarts de ductilité mesurés.

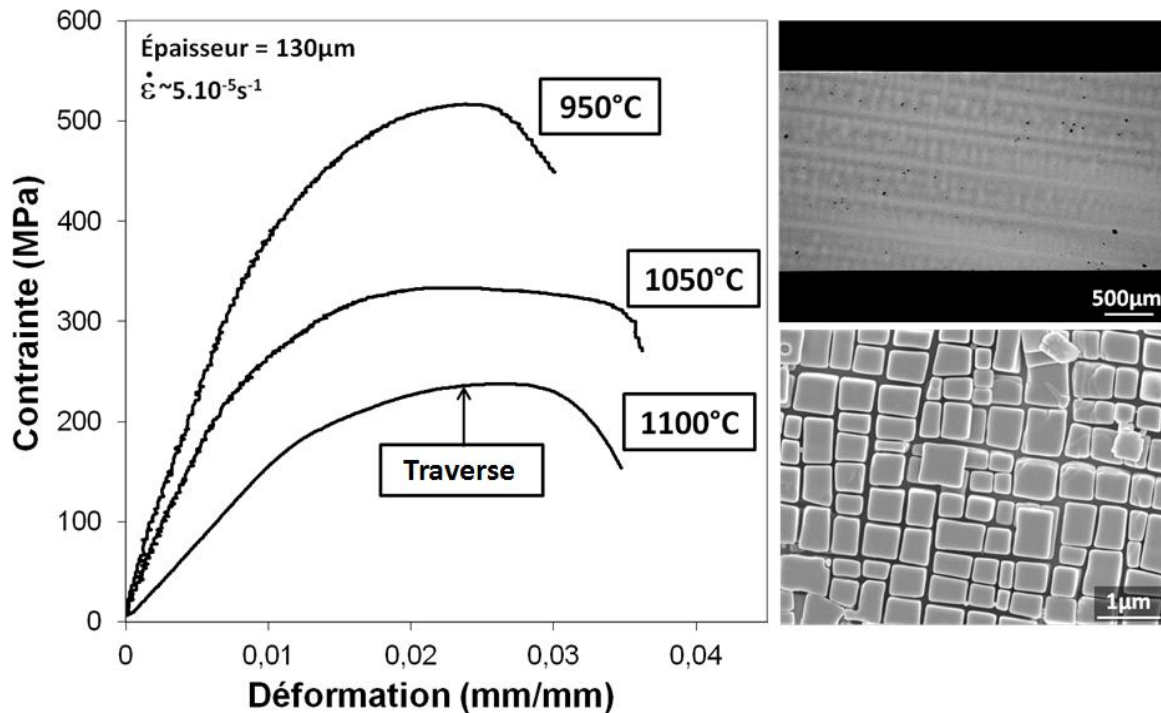


Figure 5-13 : Essais de traction sur éprouvette Z.S. MC2 à l'état de réception. Observation de la macrostructure dendritique et de la microstructure  $\gamma/\gamma'$

Nous avons mesuré les  $R_{p0,2\%}$  et  $R_m$  pour les différentes températures. Les propriétés mécaniques monotones du MC2 ont déjà été identifiées à haute température sur matériau massif [208, 373]. C'est pourquoi, nous avons pu comparer nos résultats avec ceux de la littérature. Lors des essais mécaniques, nous avons imposé une vitesse de déplacement de la traverse de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm.s}^{-1}$ , ce qui correspond à une vitesse de déformation de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  au niveau de la zone utile de l'éprouvette. Du fait de la raideur de la ligne, nous avons noté via l'emploi du micromètre optique une vitesse de déformation plus lente dans le domaine élastique de l'éprouvette. En régime élastique, les vitesses de déformation sont respectivement  $2,8 \cdot 10^{-5}$  et  $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à  $950^\circ\text{C}$  et  $1050^\circ\text{C}$ . La vitesse de déformation dans le domaine plastique tend vers celle demandée ( $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). Nous avons reportés sur la Figure 5-14 la limite d'élasticité ( $R_{p0,2\%}$  sur la Figure 5-14.a) et la contrainte maximale ( $R_m$  sur la Figure 5-14.b)) mesurées sur éprouvettes ultraminces (triangles) ainsi que les résultats des essais de Cormier [208] et Pessah [373]. L'ensemble de nos résultats est rappelé dans le Tableau 5-1.

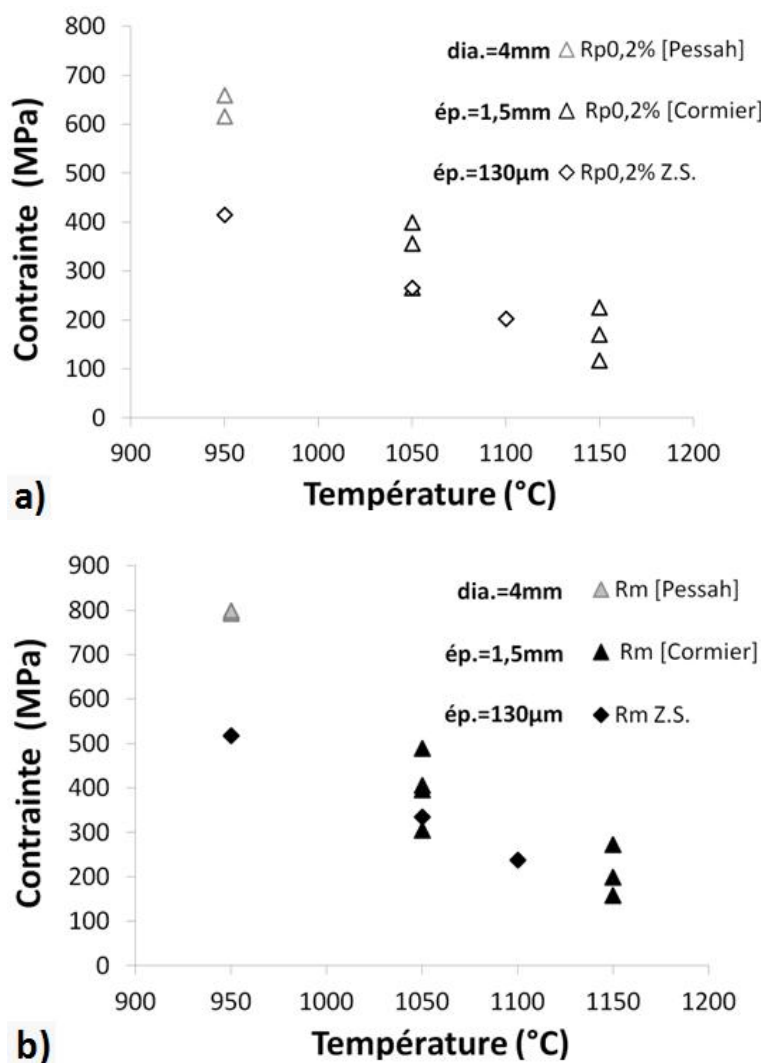


Figure 5-14 : Propriétés mécaniques du MC2 à haute température : a)  $R_{p0,2\%}$ , b)  $R_m$

Dans l'intervalle de température au sein duquel les précipités  $\gamma'$  se dissolvent, le MC2 est sensible à la vitesse de déformation. En effet, Cormier a réalisé des essais à différentes vitesses de déformation et a noté une différence de comportement. Selon Cormier, la limite d'élasticité comme la résistance maximale, diminuent lorsque la vitesse de déformation diminue. La réduction de la fraction volumique de phase  $\gamma'$  ainsi que les mécanismes physiques qui l'accompagnent perturbent les modes de déformation de telle sorte que la composante viscoplastique de la déformation contribue beaucoup plus tôt à la déformation macroscopique. En utilisant les données de Cormier, nous avons pu relier la limite d'élasticité  $Rp_{0,2\%}$  à la température d'essai et à la vitesse de déformation ( $T$  en °C et  $\dot{\epsilon}$  en  $s^{-1}$ ) :

$$Rp_{0,2\%}(\dot{\epsilon}, T) = (0,25 T - 286,5) \text{Log}^2(\dot{\epsilon}) + (1,87 T - 2088,5) \text{Log}(\dot{\epsilon}) + (1,62 T - 1461)$$

A l'aide de cette relation, nous avons pu comparer nos résultats à ceux de la littérature. Le problème de mesure optique à 1100°C, nous demande de borner la vitesse de déformation entre  $4,8.10^{-5} < \dot{\epsilon} (s^{-1}) < 1,0.10^{-4}s^{-1}$ . Cet encadrement correspond à l'extrapolation linéaire des essais à 950°C et 1050°C. A 950°C, la limite d'élasticité calculée provient de l'extrapolation de l'équation présentée ci-dessus. Nous notons que nos résultats sont systématiquement plus faibles que ceux de la littérature, avec un écart relatif maximal de 14%. Cet abattement des propriétés mécaniques peut provenir d'un effet de la matière (coulée) comme du banc d'essai développé dans le cadre de cette étude. Ainsi, nous avons listé différentes sources susceptibles d'expliquer cet abattement des propriétés mécaniques :

- Un effet produit mince. La présence d'une surface et notamment d'une surface libre peut entraîner un abattement des propriétés mécaniques [89-93]. Cet effet a clairement été identifié sur matériaux polycristallins, monocristallins, de haute pureté ou alliés. Certains auteurs trouvent un abattement de l'ordre de 15% sur la limite d'élasticité [92, 100-102]. Cependant, la microstructure  $\gamma/\gamma'$ , du fait de sa morphologie limite l'effet de surface libre car seuls les derniers couloirs  $\gamma$  débouchant en surface peuvent être affectés. Donc, même si un adoucissement local des propriétés peut être envisagé, il n'affectera qu'un à deux micromètres. C'est pourquoi, la perte de confinement lié aux effets de surface ne semble pas être à l'origine d'un tel abattement.

- Une variation d'épaisseur. La contrainte a été calculée à partir de la moyenne de 5 mesures d'épaisseur. En prenant en compte la section minimale mesurée sur chaque éprouvette, nous pouvons évaluer l'abattement en termes de contrainte locale à 1,5%, 3,1% et 2,3% aux températures respectives 950°C, 1050°C et 1100°C. La variation d'épaisseur ne permet donc pas d'expliquer à elle seule cet abattement des propriétés.

- La porosité. Celle-ci, mesurée sur notre alliage ( $26\text{mm}^{-2}$ ), peut contribuer à la baisse des propriétés mécaniques. En effet, un défaut a un impact sur le comportement mécanique d'autant plus important que le produit concerné est mince.

- Précédemment, nous avons évoqué le bimatériau dendrite/espace interdendritique (D/ID) auquel est associée une échelle que l'on doit mettre en regard de la dimension des éprouvettes. En effet, nous soupçonnons un effet composite dans le domaine de température de dissolution de la phase  $\gamma'$  que nous traiterons en Annexe 2. En considérant une dendrite comme une fibre renforçante et l'espace interdendritique comme la matrice, nous suggérons un effet du nombre de dendrites par unité de surface sur la réponse mécanique du composite « monocristallin ». La désorientation d'une dendrite vis-à-vis de la

direction de sollicitation mécanique peut engendrer à notre sens deux effets : l'un, se traduisant par l'anisotropie du comportement, via la désorientation entre l'axe de sollicitation et l'axe primaire de la dendrite. L'autre effet de cette désorientation impact directement la géométrie du composite (fibres longues/fibres courtes). En effet, les « fibres dendritiques » débouchent en surface, ce qui rend le composite à la fois à fibre courtes et longues alignées. Avec une désorientation de 8°, similaire à celle mesurée par Cormier [208], la longueur maximale d'une fibre est de 14,3 mm de long pour une largeur de 2mm. Cette longueur correspond à 57% de la longueur de la zone utile de nos éprouvettes. La géométrie des éprouvettes utilisées par Cormier, est deux fois plus large et la zone utile deux fois plus courte. Ainsi, elle peut contenir des dendrites entières le long de la zone utile sur 2mm de large, les deux derniers millimètres étant à fibre courtes (Figure 5-15 : Macrostructure dendritique à l'échelle de l'éprouvette. Mise en valeur de l'effet composite D/ID à fibres courtes et longues (Figure 5-15). En termes d'épaisseur, notre géométrie d'éprouvette est 11,5 fois plus mince. Enfin, il faut noter que l'épaisseur de nos éprouvettes est également 2,5 fois plus faible que la taille du motif dendritique. De ce fait, une différence de comportement mécanique entre dendrite et espace interdendritique sera d'autant plus facilement perceptible avec ce type de géométrie.

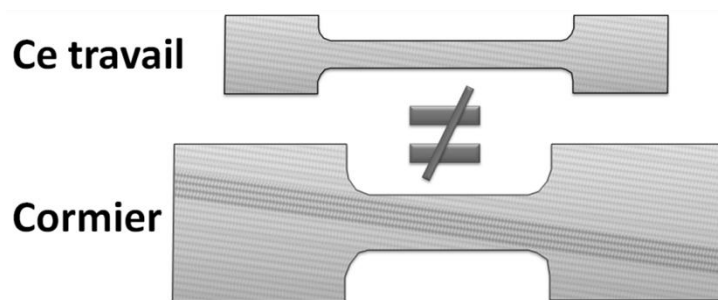


Figure 5-15 : Macrostructure dendritique à l'échelle de l'éprouvette. Mise en valeur de l'effet composite D/ID à fibres courtes et longues

- Un échauffement local de l'éprouvette. Nous n'avons pas constaté de répétabilité quant à la position de la rupture le long de la zone utile de l'éprouvette. Les paramètres de régulation relevés lors des essais sont identiques pour les différents essais menés à la même température. C'est pourquoi, ce facteur ne semble pas être le facteur prépondérant vis-à-vis de l'abattement des propriétés mécaniques.

- Un échauffement du capteur de force. Grâce au banc d'essais mécaniques à charge statique interne, nous avons constaté une variation de la force mesurée par le capteur de force lorsque sa température varie. En effet, du fait de la proximité entre l'éprouvette et le capteur de force (25 cm) et malgré l'interposition d'un écran thermique, ce dernier chauffe lors de maintien à haute température. A 31°C, le capteur indique une variation de -0,5 N par rapport à la valeur relevée à 22°C. Cette dérive permet d'expliquer un écart de -2 MPa sur une éprouvette de 130 µm d'épaisseur. Ce n'est donc pas ce phénomène qui explique les écarts de comportement mécanique observés.



Tableau 5-1 : Limite d'élasticité du MC2 en fonction de la température.

Température (°C)	$\dot{\varepsilon}_{Elast} (.s^{-1})$	Rp0,2% (MPa)	Rp0,2% équation (MPa)	Ecart relatif (%)
950°C	$2,8.10^{-5}$	477	483	1,2
1050°C	$4,1.10^{-5}$	280	326	14,1
1100°C	$4,8-10.10^{-5}$	225	242 -263	7,0-14,4

### 2.3. Essais de traction sur revêtement

Nous avons prélevé des éprouvettes de type revêtement dans un système complet MC2 revêtu NiCoCrAlYTa à l'état de réception. L'épaisseur moyenne de ces éprouvettes varie entre 54 et 60  $\mu\text{m}$ . Lors de l'amincissement, nous avons souhaité conserver les particules de surface et obtenir une rugosité comparable à celle d'une aube de turbines. C'est pourquoi, nous avons seulement écrêté la surface extérieure au papier SiC de grade P4000 (sur le dispositif d'amincissement, la finition diamant se faisant manuellement). La Figure 5-16 illustre l'irrégularité de la surface du fait de la forte rugosité initiale.

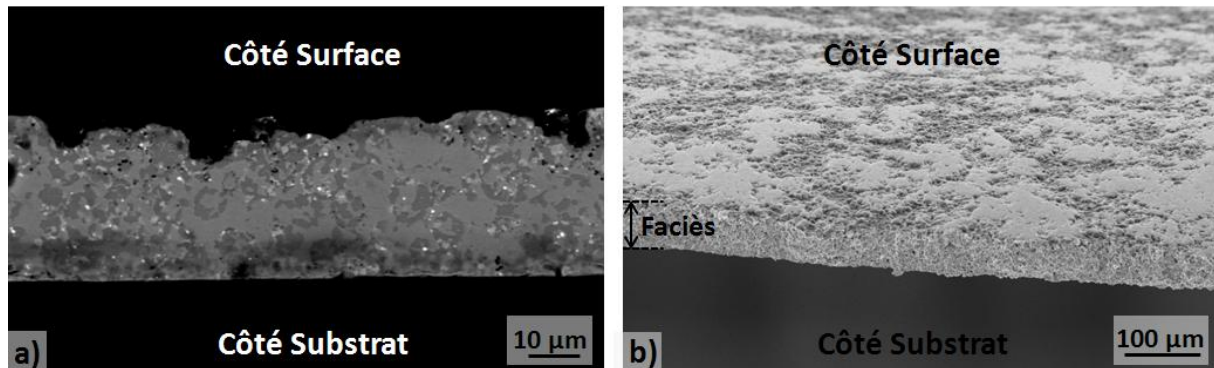


Figure 5-16 : Mise en évidence de la rugosité de l'éprouvette côté surface du système : a) Observation de la tranche polie de l'éprouvette, b) Observation de la surface tiltée sur une éprouvette rompue

Initialement, nous avions prévu de réaliser des essais de traction et de fluage dans la gamme de température 950°C-1100°C. Ceci s'est avéré impossible à réaliser dans la mesure où, compte tenu de l'épaisseur des éprouvettes et des propriétés mécaniques du revêtement, notre dispositif ne permettait pas d'appliquer des chargements inférieurs à 2N. Cette charge minimale appliquée à l'éprouvette de revêtement suffit à la plastifier et à la faire fluer lors de la montée en température. Ces essais sont comparables à de la traction évanescence. Nous avons reporté sur la Figure 5-17 la courbe de la déformation totale en fonction de la température pour un essai sur chaque banc (traction, fluage). Nous avons constaté une déformation maximale à rupture de 6 à 6,5% pour ces deux essais. Ces niveaux de déformation sont loin de la superplasticité ( $\varepsilon_{tot} = 400\%$ ) de ce type de revêtement



rapportée par Wood et Taylor [28, 293]. Le fluage semble s'initier sous ce chargement mécanique (55MPa) dès 650-700°C. Boudot [190] a mesuré le coefficient de dilatation du NiCoCrAlYTa électrodéposé ainsi que l'évolution du module d'Young avec la température. Des relations polynomiales permettent de modéliser les deux comportements thermiques et mécaniques.

- Evolution du module d'Young avec la température :

$$E(T) = -2,220.10^{-10} T^4 + 3,187.10^{-7} T^3 - 1,616.10^{-4} T^2 - 1,242.10^{-2} T + 1,827.10^2$$

- Evolution du coefficient de dilatation thermique avec la température :

$$\alpha(T) = (7,89.10^{-9} T^3 - 1,97.10^{-5} T^2 + 2,53.10^{-2} T + 4,54).10^{-6}$$

La somme de ces deux déformations (thermiques et élastiques) permet de mettre en évidence la contribution du fluage dans la réponse mécanique de nos échantillons jusqu'à 1000°C. Nous pouvons aussi constater que nos résultats sont en accord avec ceux issus du calcul tant que le fluage ne participe pas à la déformation. Bien entendu, la contribution de la déformation de fluage dépend de la charge appliquée mais aussi de la rampe de chauffage.

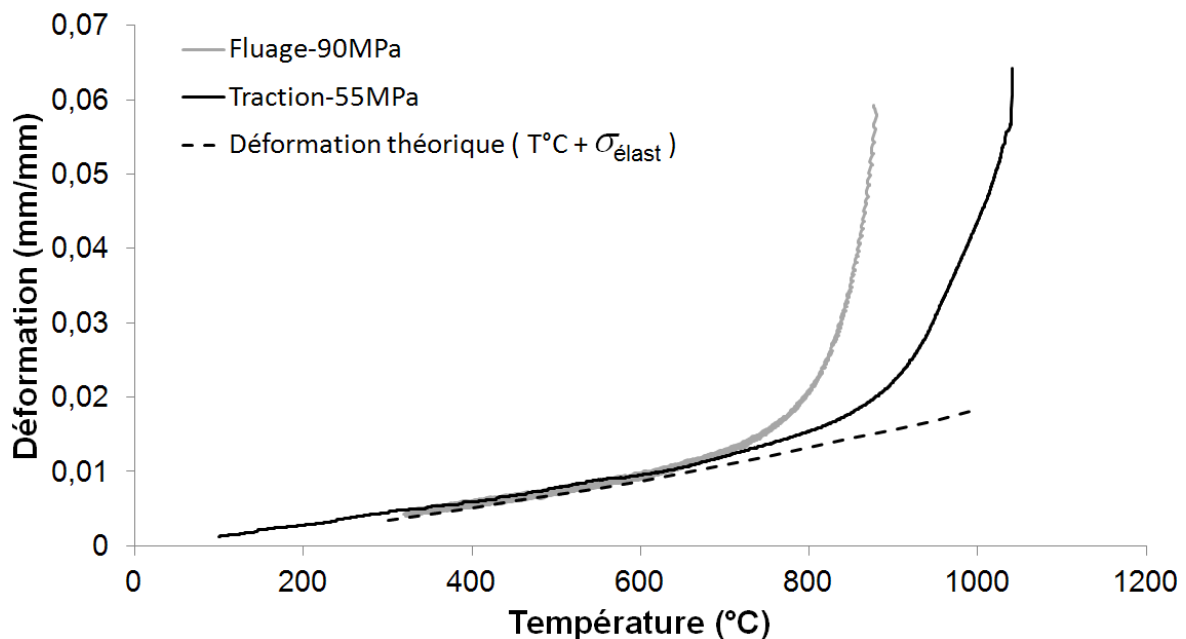


Figure 5-17 : Traction évanescence comparée à la déformation réversible théorique obtenue par Boudot [190]

En service, le revêtement se déforme du fait de la déformation du substrat mais également par son propre écoulement sous l'effet de la force centrifuge lors de la rotation du disque. Au-delà de 950°C, la contribution du fluage du revêtement est relativement forte. Lors d'essais conventionnels de fluage sur système complet, l'allongement du revêtement n'est lié qu'à la déformation du substrat. Le revêtement relaxe rapidement les contraintes et ainsi, la reprise d'effort par le revêtement est très faible. Ce résultat peut expliquer l'absence d'effet du chargement mécanique sur les cinétiques d'oxydation et d'interdiffusion sur système complet (Chapitre 4 : Partie 2.2.a)).

Suite à l'incapacité de réaliser un essai de traction uniaxiale conventionnel dans la gamme de température 950-1100°C, nous avons réalisé des essais de traction sur revêtement à température intermédiaire. Nous avons imposé une vitesse de déformation de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , vitesse identique à celle employée par Boudot. Nous avons ainsi réalisé des essais mécaniques sur éprouvettes de NiCoCrAlYTa d'une cinquantaine de micromètre d'épaisseur entre 650°C et 800°C. L'ensemble des courbes contrainte nominale-déformation nominale est reporté sur la Figure 5-18. Nous pouvons constater un effet de la température sur l'abatement des propriétés mécaniques ( $E$ ,  $R_{p0,2\%}$ ,  $R_m$ ) et une hausse de la ductilité. Les ductilités obtenues sont semblables à celles de Boudot sur produits plus épais. La ductilité croît significativement au-delà de 700°C. Ceci nous permet d'estimer la température de transition ductile-fragile aux alentours de cette température (DBTT : Ductile to Brittle Temperature Transition). L'accès à cette information est possible via l'emploi de bancs d'essais présentés dans le Chapitre 1 (Partie 2). Néanmoins, le banc d'essai développé au cours de cette thèse rend possible la caractérisation de l'allongement à rupture ainsi que la loi de comportement d'une telle microstructure issue d'un procédé de dépôt.

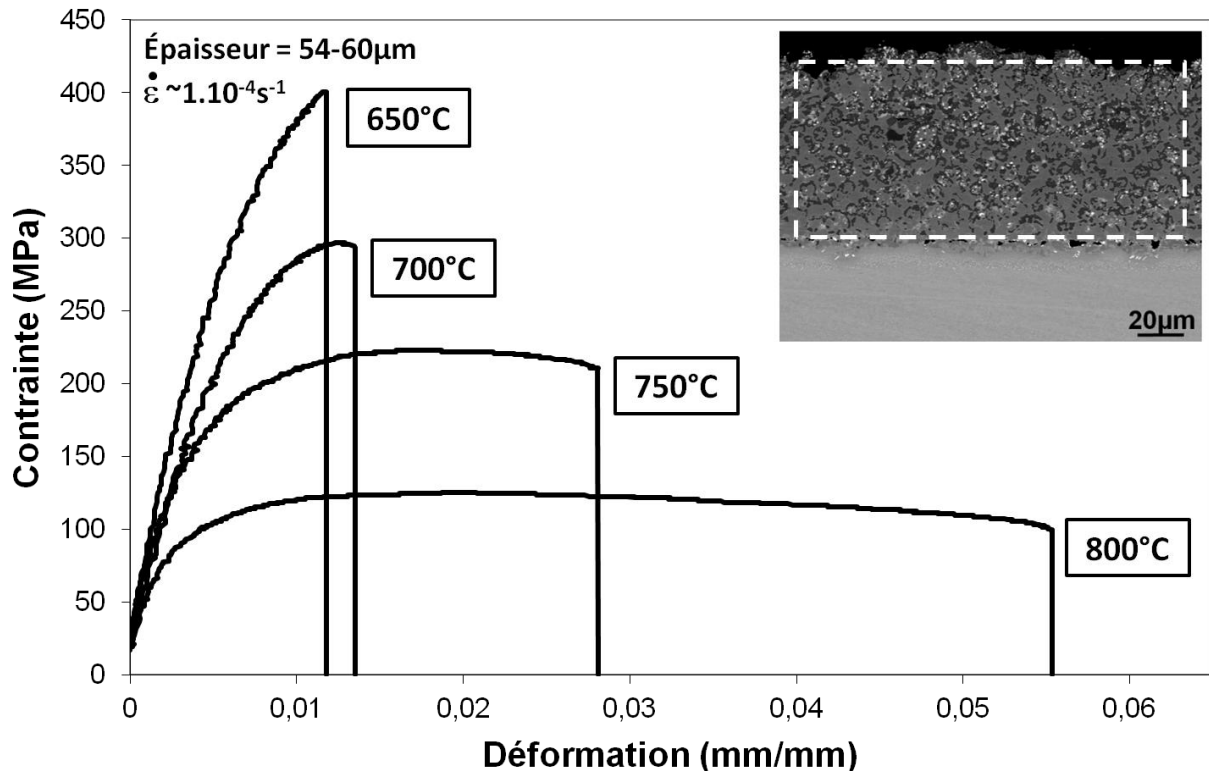


Figure 5-18 : Courbes de traction aux températures intermédiaires sur éprouvettes de NiCoCrAlYTa extraites sur systèmes complets

Boudot [190] a réalisé des essais mécaniques sur le même type de dépôt, plus épais (300 µm). Du fait de l'épaisseur des échantillons, ces essais ont pu être réalisés sur bancs d'essais conventionnels de traction. Nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par Boudot considérés comme une référence. Nous avons reporté et comparé les  $R_m$  et  $R_{p0,2\%}$  aux différentes températures avec ceux obtenus sur produit épais (Figure 5-19). Nous pouvons constater que la limite d'élasticité et la contrainte à rupture décroissent de manière linéaire avec la température entre 650°C et 800°C. Cependant les résultats de nos essais mécaniques se situent 110MPa en dessous de ceux de Boudot. Ceci correspond à un écart relatif évoluant de 30 à 50% pour des températures d'essais de 650°C et 800°C. Cet

abattement des propriétés mécaniques est relativement conséquent. Nous pouvons cependant apporter différents éléments de réponse à cet effet :

- Une préparation d'échantillon différente. En effet, Boudot a poli ses éprouvettes de manière à avoir un état de surface convenable. Nous avons conservé une certaine rugosité représentative de celle existant sur pale (Figure 5-16). Pour son étude, elle a également enlevé les particules de surface qui constituent une couche que nous soupçonnons de moins bonne qualité en termes de propriétés mécaniques. (Chapitre 4 : Partie 2.2.a)). A ce sujet, les faciès de rupture montrent des différences de mode de rupture entre particules de cœur et particules de surface (Figure 5-20). Ces deux remarques suggèrent que la section portante des échantillons est plus faible que celle mesurée. En considérant la taille moyenne des particules de CrAlYTa à 7  $\mu\text{m}$ , la perte de cohésion d'une ou de deux particules engendre un abattement respectif de 13 et 26% pour une éprouvette de 54  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (12 et 23% pour une éprouvette de 60  $\mu\text{m}$ ). De plus, Si nous ajoutons à cela la rugosité de la surface de l'échantillon, la zone porteuse est encore plus faible. Le calcul des aires des crevasses amène à une réduction d'épaisseur de 10% supplémentaire pour une éprouvette de 54  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (9% pour une éprouvette de 60  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). De plus, cette rugosité induit des zones de concentration de contraintes néfastes pour la détermination des propriétés mécaniques. Ces observations et mesures expliquent la forte contribution de la rugosité de l'éprouvette et de la cohésion des particules d'extrême surface du revêtement sur l'abattement des propriétés mécaniques observé.
- Une qualité de dépôt différente. La comparaison de nos travaux avec ceux de Raffaitin permet d'attester d'une moins bonne qualité de dépôt en termes d'oxydation et d'interdiffusion. Ces résultats ont été confirmés dans le cadre de la thèse de Goti [423]. Nous ne nous sommes pas intéressés au pourquoi de cette différence de qualité (taux de porosité, compacité, cohésion, etc.). Néanmoins, elle peut avoir un effet sur les propriétés mécaniques, les essais de Boudot étant antérieurs aux travaux de Raffaitin.
- Une différence de thermique. Tout comme pour la zone substrat, nous ne pouvons pas écarter des problèmes inhérents au banc d'essais. En prenant en compte la réduction de zone porteuse liée à la cohérence et à la rugosité, nous avons pu calculer l'écart de température par rapport aux essais références de Boudot. Nous avons noté des écarts de 13°C, 19°C, 17°C et 17°C pour les températures de consigne respectives 650°C, 700°C, 750°C et 800°C.

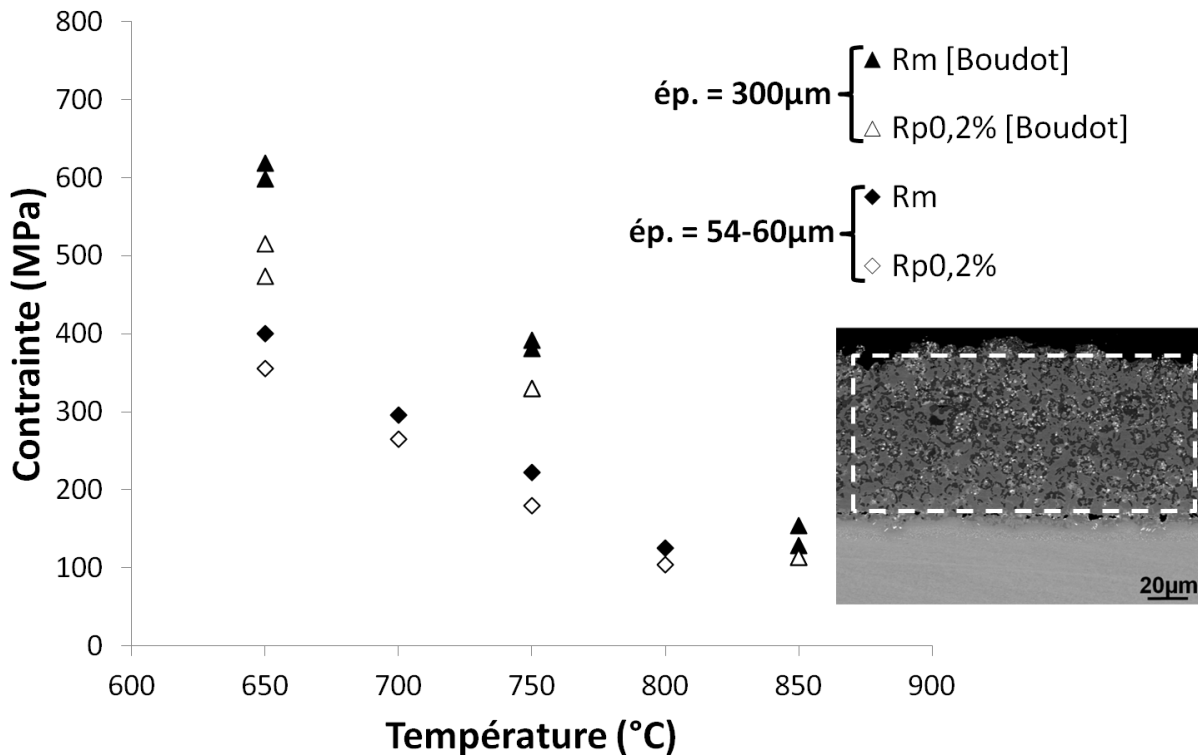


Figure 5-19 : Comportement mécanique du NiCoCrAlYTa à température intermédiaire et comparaison avec résultats existants (Rp0,2% et Rm)

Nous présentons sur la Figure 5-20 les faciès de rupture à différentes températures des éprouvettes de type revêtement. L'empreinte des particules est clairement visible sur ces faciès de rupture. Ceci confirme le caractère interparticulaire de la fracture. La tenue mécanique du revêtement est donc fonction de la tenue de la matrice liant les particules. L'épaisseur de revêtement affectée par ce mode de rupture est d'environ 15 micromètres. Cette épaisseur cumule vraisemblablement l'effet de rugosité et de manque de cohésion entre particules. Le faciès de rupture à 950°C est clairement différent de ceux obtenus aux températures inférieures. La morphologie particulaire n'est plus observable dans la zone porteuse ce qui témoigne d'une déformation granulaire plus importante à plus haute température. Nous n'avons pas trouvé de réelles différences de faciès de rupture entre les éprouvettes testées en dessous de 950°C, et ce malgré la transition de comportement ductile fragile. De plus, les différents faciès de rupture révèlent une porosité liée au procédé de dépôt.

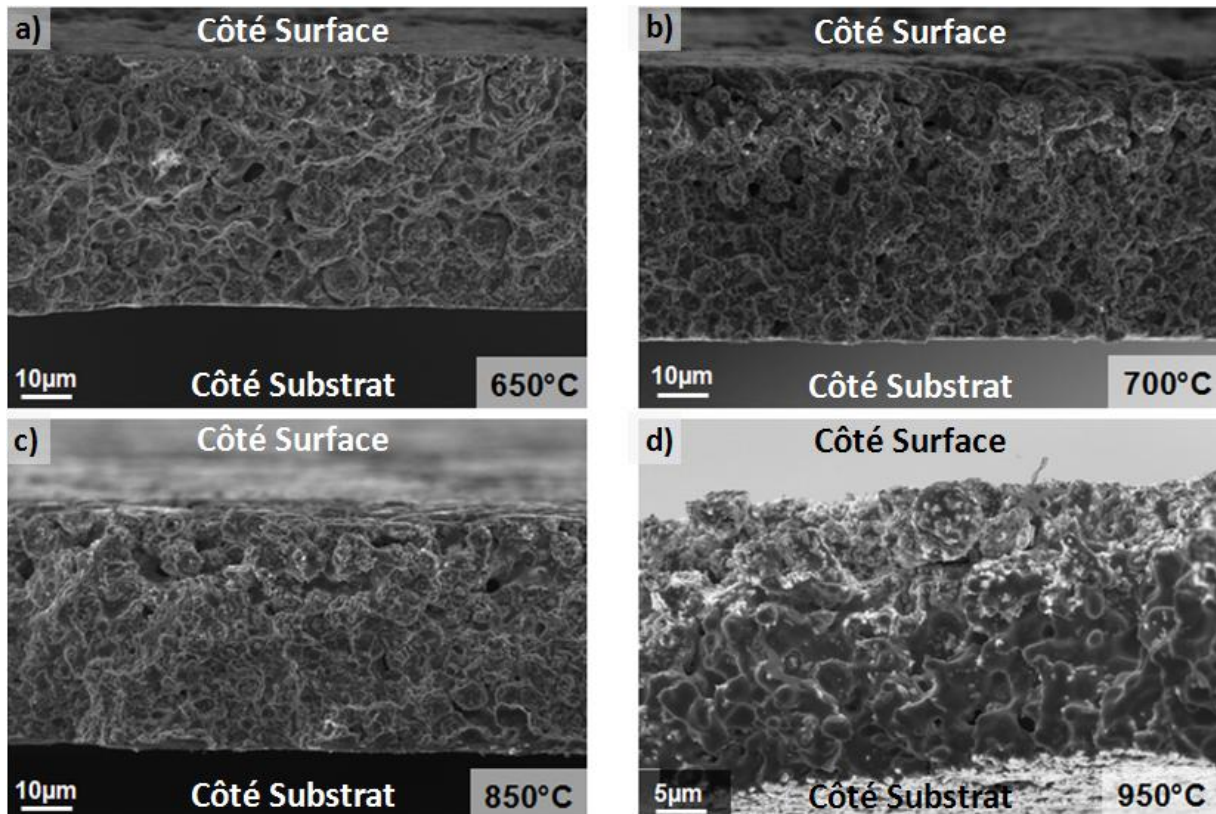


Figure 5-20 : Faciès de rupture des éprouvettes de type Z.R. pour différentes températures d'essais

Un grandissement plus important permet d'illustrer les différences de mécanisme de rupture entre un essai à 700°C (Figure 5-21.a)) et un essai à 950°C (Figure 5-21.b)). Une forte ductilité est clairement observable à 950°C. Le composite particules - matrice n'est plus identifiable à haute température.

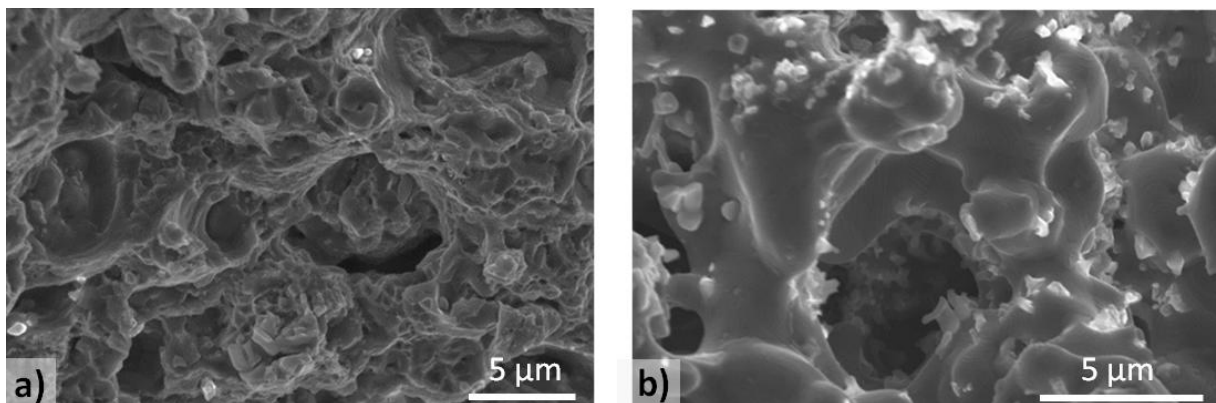


Figure 5-21 : Grandissement des faciès de rupture des éprouvettes de type Z.R. : a) 700°C, b) 950°C

#### 2.4. Essais de traction sur zone d'interdiffusion

L'obtention de ces éprouvettes est relativement délicate du fait du positionnement de l'interface et de l'épaisseur souhaitée sur une longueur aussi importante (35mm). Le chapitre 4 (Partie 3) faisait part de la microstructure et de la taille de la microstructure affectée par l'interdiffusion (20  $\mu\text{m}$ ). Soucieux de la réalisation de ces éprouvettes, nous avons réalisé des éprouvettes entre 36 et 39  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. C'est pourquoi, les éprouvettes comprennent la zone d'interdiffusion plus un excédent de matière (revêtement et/ou substrat). Nous avons pris le soin de limiter au maximum la proportion de revêtement. Ainsi, nous pouvons considérer un excédant de 15  $\mu\text{m}$  de substrat sur chacune des éprouvettes. Dans la partie 1.1. , nous avons présenté différents types de microstructures émergentes en surface de ces échantillons à savoir, une microstructure de type revêtement, interface criblée d'alumine, zone à croissance cellulaire (Figure 5-2). Nous présentons sur la Figure 5-22 la cartographie de microstructure des différentes éprouvettes étudiées. Un code couleur a été utilisé par microstructure :

- Rouge → Revêtement
- Vert → Interface criblée d'alumine
- Bleu → Zone à croissance cellulaire



Figure 5-22 : Cartographies de l'interface revêtement substrat suite à la préparation des éprouvettes de type Z.I.

Nous avons réalisé des essais mécaniques sur ce type de microstructure dans la gamme de température 950-1100°C. Nous présentons sur la Figure 5-23 l'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale pour les trois températures étudiées. Nous pouvons constater une baisse des propriétés mécaniques avec la température. Nous avons également rencontré un problème de mesure optique à 1100°C. C'est pourquoi nous avons reporté comme déformation celle de la traverse, surestimant ainsi la déformation de l'éprouvette. Pour ce qui est de l'allongement à rupture, un maximum est relevé à 1050°C.

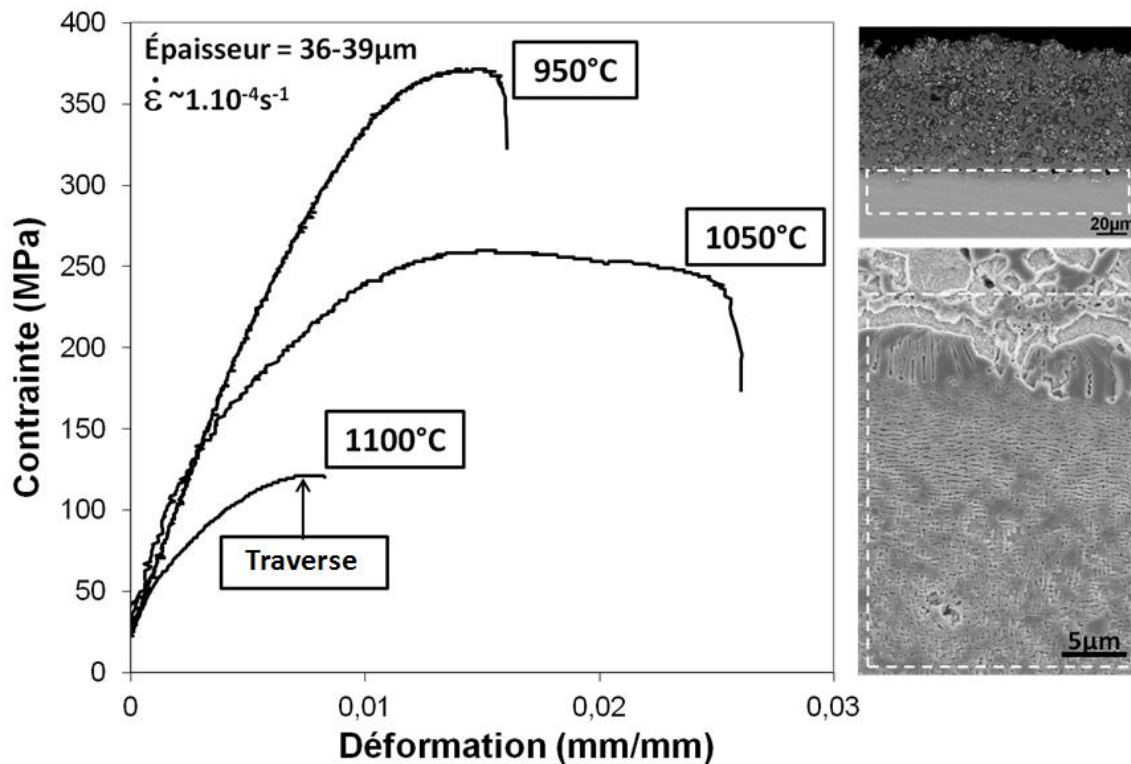


Figure 5-23 : Courbes de traction à hautes températures sur éprouvettes de type zone d'interdiffusion extraites sur système complet MC2/NiCoCrAlYT<sub>a</sub>

Ces essais sont originaux et ne peuvent pas être comparés à des résultats de la littérature, faute de résultats. Notre objectif étant d'évaluer l'effet de l'interdiffusion sur les propriétés du système, il nous paraît intéressant de comparer le comportement du substrat à celui de la zone d'interdiffusion. Dans un premier temps, en comparant les Figure 5-23 et Figure 5-13, nous mettons en évidence la moins bonne ductilité des échantillons de zone d'interdiffusion par rapport à celle du MC2. Ceci peut être associé aux spécificités de la microstructure de la Z.I (TCP, croissance cellulaire, etc.) ou encore à un effet de produit mince. Nous avons ensuite reporté les  $R_{p0,2\%}$  et  $R_m$  pour le substrat et la zone d'interdiffusion sur la Figure 5-24. Nous constatons un abattement de la limite d'élasticité mais aussi de la contrainte à rupture dans le cas de la zone d'interdiffusion. La limite d'élasticité chute de 17%, 28% et 44% pour les températures respectives de 950°C, 1050°C et 1100°C.



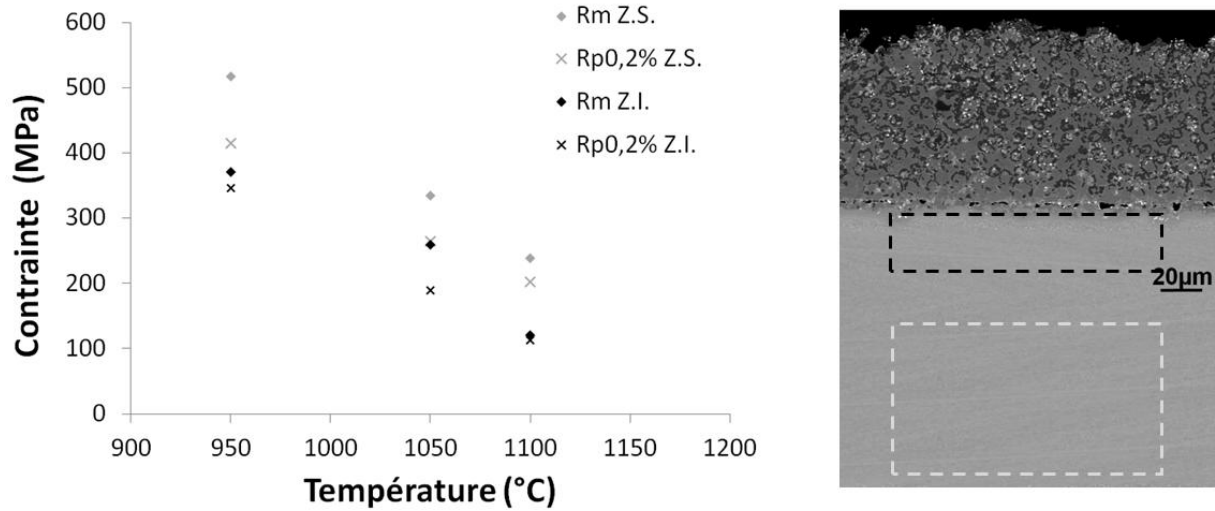


Figure 5-24 : Comparaison entre le comportement mécanique à haute température du superalliage et celui de la zone affectée par l'interdiffusion

L'abatement énoncé ci-dessus est biaisé par la zone porteuse de substrat. C'est pourquoi, ces résultats d'essais peuvent être considérés comme la réponse d'un bi-matériau en sollicitation parallèle : le substrat et la zone affectée par l'interdiffusion (Figure 5-25). Nous nous sommes servi d'une loi d'homogénéisation de type Voigt pour extraire le comportement mécanique propre aux 20 μm de la zone affectée par l'interdiffusion.

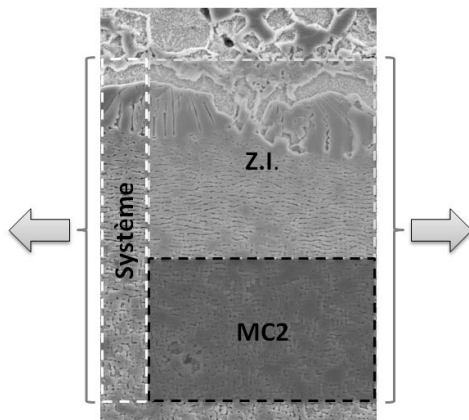


Figure 5-25 : Schématisation du système : MC2 + Z.I.

Continuité de la déformation :

$$\varepsilon_{\text{système}} = \varepsilon_{\text{MC2}} = \varepsilon_{\text{Z.I.}} = \varepsilon$$

Répartition de la charge pour tout niveau de déformation:

$$F_{\text{système}} = F_{\text{MC2}} + F_{\text{Z.I.}}$$

$$\Rightarrow \sigma_{\text{système}} \cdot S_{\text{système}} = \sigma_{\text{MC2}} \cdot S_{\text{MC2}} + \sigma_{\text{Z.I.}} \cdot S_{\text{Z.I.}}$$

Grace aux essais réalisés sur MC2 et sur le système, nous connaissons  $\sigma_{\text{MC2}}(\varepsilon)$  et  $\sigma_{\text{système}}(\varepsilon)$ . Ainsi :

$$\sigma_{\text{Z.I.}}(\varepsilon) = \frac{(\sigma_{\text{système}}(\varepsilon) \cdot S_{\text{système}} - \sigma_{\text{MC2}}(\varepsilon) \cdot S_{\text{MC2}})}{S_{\text{Z.I.}}}$$

Le calcul de  $\sigma_{\text{Z.I.}}(\varepsilon)$  nous a ainsi permis d'évaluer plus précisément l'abatement des propriétés mécaniques liées à la zone d'interdiffusion. Ainsi, nous trouvons un abatement du  $Rp_{0,2\%}$  de 37%, 63% et 74% aux températures respectives de 950°C, 1050°C, 1100°C (à la place de 17%, 28% et 44%). Nous avons reporté dans le Tableau 5-2 les limites d'élasticité du MC2 et de la zone d'interdiffusion mesurées dans cette étude. Nous avons également rappelé la contrainte représentative vue par le profil d'aube de turbines pour la température correspondante. La limite d'élasticité de la zone d'interdiffusion est inférieure à la contrainte appliquée au-delà de 950°C. Le caractère non porteur de cette zone en fluage semble donc avéré. Néanmoins, l'analyse des essais de fluage sur MC2 revêtu donne lieu à une épaisseur non porteuse deux fois plus élevée du fait de l'interdiffusion. Cette épaisseur est supérieure à la taille de la microstructure affectée et aussi à l'épaisseur de nos éprouvettes. Comme



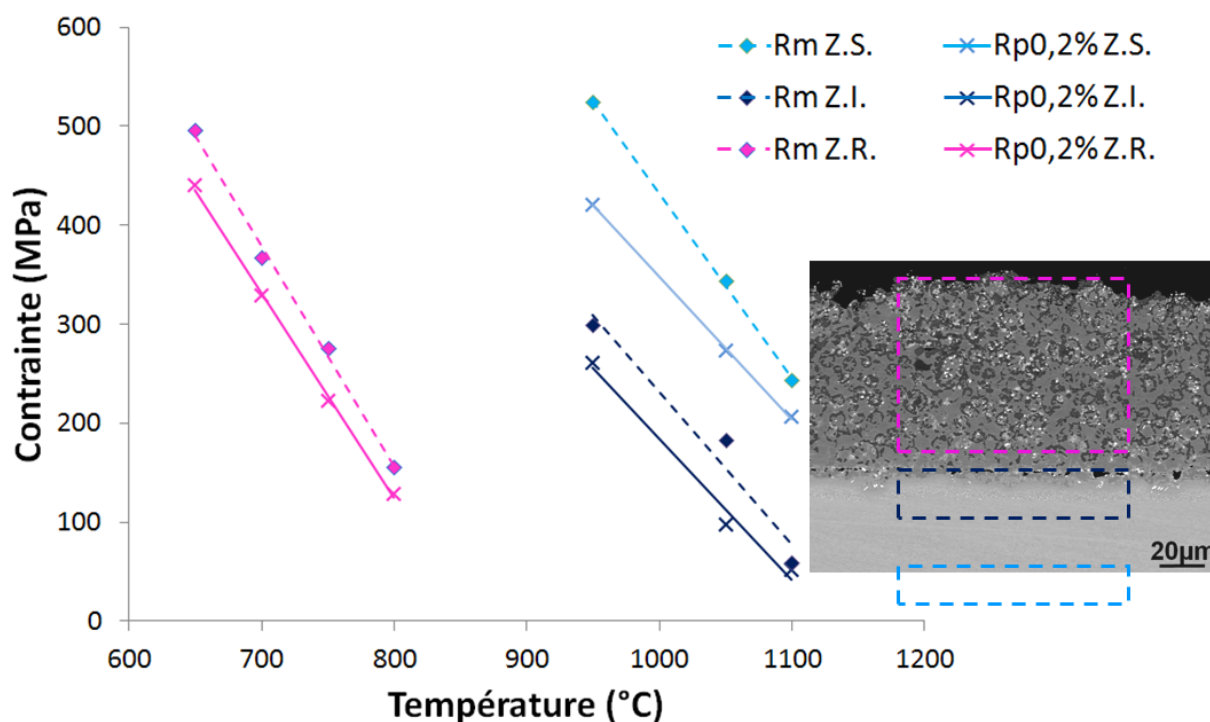
pour l'oxydation, nous pouvons nous poser la question du profil de diffusion et de l'injection de lacunes du fait de l'interdiffusion sur le comportement mécanique de la zone non affectée microstructuralement.

**Tableau 5-2 : Limite d'élasticité du MC2 et de la zone d'interdiffusion en regard du chargement mécanique représentatif d'un profil d'aube de turbines**

Température (°C)	$Rp_{0,2\%MC2}$ (MPa)	$Rp_{0,2\%Z.I.}$ (MPa)	$\sigma_{fluage\ conv}$ (MPa)
950°C	421	261	240
1050°C	273	97	140
1100°C	207	52	100

### 2.5. Synthèse des essais de traction : Estimation du gradient de propriétés

Nous avons reporté sur la Figure 5-26 une synthèse des résultats ( $Rp_{0,2\%}$  et  $R_m$ ) mettant en évidence le gradient de propriétés mécaniques lors d'essais de traction uniaxiaux à haute température et à température intermédiaire. Les valeurs ont été revues en prenant en compte les remarques justifiant l'écart par rapport aux essais de référence. Nous avons imposé une zone non porteuse de 15  $\mu m$  sur les 70  $\mu m$  de revêtement correspondant à la zone de faible cohésion et à la rugosité du revêtement. Pour la zone d'interdiffusion, nous avons reporté les résultats après correction par la loi d'homogénéisation. Pour le substrat, nous avons seulement pris en compte la section minimale d'éprouvette.



**Figure 5-26 : Mise en évidence du gradient de propriétés mécaniques du système MC2 revêtu NiCoCrAlYT<sub>a</sub>**

## 2.6. Gradient de propriétés physiques : Coefficient de dilatation thermique

Lors des montées en température, nous avons également suivi la déformation liée à la dilatation thermique (Figure 5-27). La précharge de 2N amène une contribution mécanique qui peut s'avérer néfaste, notamment pour l'éprouvette de type revêtement. Nous avons abordé cet aspect dans la partie 2.3. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le gradient de coefficient de dilatation thermique entre chacune des zones. Le revêtement NiCoCrAlYTaNi se dilate plus que le MC2. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [190, 382]. De plus, La zone d'interdiffusion présente un comportement intermédiaire. Tout comme pour la partie mécanique à haute température, il est important de retrancher le comportement thermomécanique du substrat pour n'avoir que celui de la zone d'interdiffusion.

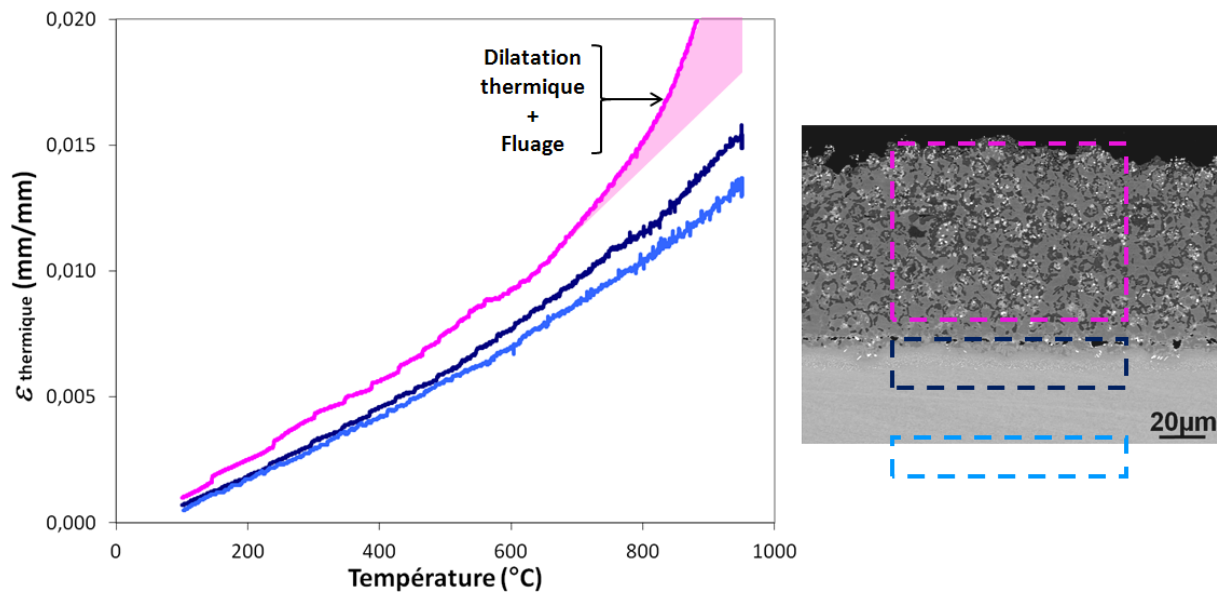


Figure 5-27 : Déformation de chacune des microstructures lors de la montée en température sous une précharge de 2N

### Synthèse

*Des éprouvettes ont été extraites en différents points du gradient de microstructure, à savoir le substrat, le revêtement et la zone d'interdiffusion. L'épaisseur respective de ces éprouvettes est de 126-130  $\mu\text{m}$  pour le substrat, 54-60  $\mu\text{m}$  pour le revêtement, 36-39  $\mu\text{m}$  pour la zone d'interdiffusion.*

*Soucieux de limiter les problèmes de surface à haute température, nous avons apporté un soin particulier à l'atmosphère d'essai. L'oxydation, surtout pour les alliages  $\alpha$ -alumino-formeur, ou encore la sublimation affectent le matériau sous la surface et par là même perturbent les essais mécaniques. Ce problème est d'autant plus important que l'échantillon est mince. Le protocole d'essai présenté dans le Chapitre 3 semble optimal vis-à-vis de la caractérisation mécanique à haute température d'échantillons ultraminces.*

*Nous avons réalisé des essais mécaniques sur éprouvettes ultraminces entre 650 et 1100°C. Les différentes microstructures constitutives du système ont pu être caractérisées. Nous avons clairement pu mettre en évidence l'abatement des propriétés mécaniques ( $R_{p0,2\%}$  ou  $R_m$  : MC2 > Z.I. > NiCoCrAlYT<sub>a</sub>) ainsi que la différence de coefficient de dilatation thermique ( $\alpha_{MC2} < \alpha_{Z.I.} < \alpha_{NiCoCrAlYT_a}$ ).*

*Nous avons estimé l'abatement de la limite d'élasticité de la zone d'interdiffusion à 37%, 63% et 74% de celle du substrat aux températures d'essais respectives 950°C, 1050°C et 1100°C. Cette zone affectée épaisse de 20  $\mu\text{m}$  possède donc des propriétés mécaniques non négligeables en « statique » mais inférieures à celles requises en fluage. C'est pourquoi, le caractère non porteur de cette zone à haute température justifie sa non prise en compte dans les calculs de comportement et d'endommagement. Les évolutions de microstructures dans cette tranche de 20  $\mu\text{m}$  résultent de mécanismes dont les effets peuvent s'étendre au-delà de cette zone, sans être pour autant observables via une évolution de microstructure.*

*Les flux de lacunes liés à l'oxydation et à l'effet Kirkendall lors de l'interdiffusion revêtement/substrat peuvent encourager les phénomènes de montée des dislocations et par cela même affecter le comportement mécanique du matériau en volume.*





## **Conclusions et perspectives :**

La modification de composition chimique engendrée par l'interdiffusion des éléments d'alliage constitutifs du revêtement protecteur et du superalliage altère localement la microstructure et les propriétés mécaniques du système revêtu. Ces évolutions, qui se traduisent par la création d'un matériau à gradient de propriétés, opèrent lors du procédé de mise œuvre du système ainsi qu'au cours de son utilisation. Cette problématique a fait l'objet de nombreuses études sur éprouvettes massives et « parois minces » d'épaisseurs millimétriques. Notre étude avait pour objectif de caractériser les échelles des différentes strates constituant le gradient de microstructure et de mesurer les propriétés mécaniques locales de chacune des couches à différentes températures. Les échelles représentatives de chaque microstructure sont de quelques dizaines de micromètres. Pour accéder aux propriétés locales, la démarche adoptée a consisté à prélever des éprouvettes ultraminces dans des systèmes après élaboration ou vieillis à haute température avec ou sans chargement appliqué. Bien évidemment cet objectif n'a pu être atteint qu'en développant de concert une méthode de prélèvement et des machines d'essais adaptées à ce type d'échantillons. Arrivés au terme de cette étude, nous sommes en mesure de dresser un certain nombre de conclusions.

La caractérisation microstructurale du système à gradient de microstructure a permis de rendre compte de l'interaction entre les évolutions microstructurales du superalliage et celles du revêtement dans la formation de la zone d'interdiffusion. La réorientation des radeaux de type P à N a été clairement mise en évidence sous l'action combinée de la température et de la contrainte. Ce constat a été fait aussi bien au niveau de la zone d'interdiffusion qu'au niveau de la zone affectée par l'oxydation. La réorientation est rendue possible par la cohabitation des deux types de microstructures (N et P). En effet, la microstructure stabilisée par l'état de contraintes (type N) consomme progressivement les radeaux de type P. L'effet d'une modification locale de la composition chimique, provenant essentiellement de l'aluminium et du chrome, modifiant l'écart paramétrique ne peut être écarté faute de mesures précises de la composition chimique à cette échelle.

Les revêtements NiCoCrAlYT<sub>a</sub> sont alumino-formeurs dans la gamme de température étudiée dans ce travail. La compétition entre l'interdiffusion avec le substrat et la diffusion associée à la croissance de la couche d'oxyde donne lieu à une microstructure stratifiée au sein de cette zone. La cinétique d'oxydation, qui est ou devient prépondérante par rapport à celle de l'interdiffusion entraîne une inversion du flux d'aluminium lorsque le substrat devient plus riche en aluminium que le revêtement. L'occurrence de phases au niveau de la zone d'interdiffusion est alors modifiée et la croissance de cette zone a lieu. De ce fait, la durée de vie du revêtement est dictée par l'oxydation et non par l'interaction avec le substrat. Le vieillissement du revêtement à haute température, différent de celui observé

par Raffaitin, peut être dû à une différence de qualité du dépôt. En effet, malgré le fait que la composition chimique du revêtement respecte les spécifications, les résultats obtenus dans le cadre de notre étude attestent d'une moindre qualité du revêtement comparativement à celui étudié dans le cadre de la thèse de Raffaitin.

Pour les vieillissements à 950°C, nous avons mis en évidence une contraction de la zone d'interdiffusion en fonction du temps du fait de la réorientation des radeaux sous chargement mécanique. A plus haute température, l'interdiffusion plus importante donne lieu à la croissance de la zone de substrat affectée par l'interdiffusion.

Nous avons également pu mettre en évidence une croissance cellulaire dans une zone écrouie par usinage suite à des vieillissements à des températures supérieures à 950°C et ce, malgré l'absence de revêtement. Les contraintes internes issues de l'usinage sont inférieures à celles engendrées par l'étape de sablage. Elles sont néanmoins suffisantes pour permettre une recristallisation en surface. Ce comportement peut faire l'objet d'études au niveau des pieds de sapin des aubes de turbines.

Nous avons comparé les échelles des zones affectées par l'oxydation et par l'interdiffusion, à celle considérée comme non porteuse de la charge mécanique lors d'essais de fluage sur éprouvettes paroi minces. L'échelle de la « zone affectée » mécaniquement, estimée via la modification des propriétés mécaniques est largement supérieure à celle associée aux modifications microstructurales. Ceci semble suggérer un effet induit par l'injection de lacunes résultant de l'équilibrage des flux de matière impliqués dans le processus d'interdiffusion. Ce constat a également été fait dans le cadre de la thèse de Dryepondt, mais pour une injection de lacunes liée à l'oxydation pour ce dernier.

Pour atteindre l'objectif de caractérisation mécanique locale, une technique de prélèvement de matière dans ces zones d'épaisseurs microniques a été mise au point. Les épaisseurs visées ont été dans la mesure du possible définies de façon à être représentatives des différentes microstructures du système. Des éprouvettes ultraminces de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont pu être extraites avec une variation d'épaisseur de l'ordre du micromètre et ce, sur des échantillons aux dimensions relativement grandes (quelques dizaines de millimètres de long). De plus, l'emploi de marqueurs microstructuraux pour le positionnement des prélèvements a permis d'extraire rigoureusement les éprouvettes dans les zones souhaitées, à moins de cinq micromètres près. Des éprouvettes ont pu être extraites dans les différentes zones du système à gradient de microstructure. Il convient ensuite de tester mécaniquement ces éprouvettes à haute température à l'aide d'essais également développés ex-nihilo dans le cadre de cette thèse.

Deux bancs d'essais mécaniques ont été spécialement développés dans le cadre de cette étude pour réaliser des essais de fluage et de traction sur ces échantillons ultraminces. Ces essais ont été réalisés sous atmosphère contrôlée jusqu'à 1200°C. Le développement des bancs d'essais et de ses conditions d'utilisation est une partie importante des efforts consacrés à cette thèse. L'amarrage des éprouvettes ultraminces destinées à des essais à haute température s'est avéré délicat. La solution proposée et validée correspond à un mors serrant. Le choix des matériaux constitutifs du mors doit être en adéquation avec les propriétés mécaniques et physiques du mors (dilatabilité). Conscient de l'altération des propriétés mécaniques du fait des dégradations surfaciques, un soin particulier a été apporté à l'atmosphère utilisée lors des essais mécaniques à haute température. En effet, les conditions environnementales ont été optimisées de façon à limiter les effets induits par l'oxydation sur le comportement mécanique d'éprouvettes aussi minces (zone de déplétion en précipités, injection de lacunes). Bien entendu, le protocole doit être adapté en fonction du matériau à étudier. Les modifications du protocole concernent particulièrement le couple température/temps de maintien sous vide pour la désorption de l'eau et celui pour l'appauvrissement en oxygène après injection d'argon haute pureté. Lors des multiples tentatives impliquant différentes atmosphères, nous nous sommes rendu compte de l'impact de problèmes physiques tels que la sublimation des éléments d'alliage à haute température et sous vide, l'oxydation due à la désorption d'eau des surfaces de l'enceinte et de la ligne de traction. Ces différents problèmes ont été réglés.

Des essais mécaniques ont été réalisés sur des éprouvettes ultraminces entre 650 et 1100°C et ce, sur les différentes microstructures constitutives du système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa. Ces essais rendent compte du comportement intermédiaire de la zone d'interdiffusion aussi bien mécaniquement ( $R_{p0,2\%}$  ou  $R_m$  : MC2 > Z.I. > NiCoCrAlYTa) que physiquement ( $\alpha_{MC2} < \alpha_{Z.I.} < \alpha_{NiCoCrAlYTa}$ ). Les propriétés obtenues sur éprouvettes ultraminces en superalliage et en revêtement sont légèrement inférieures à celles établies sur des éprouvettes massives. Ces premiers essais sur éprouvettes ultraminces ont permis d'entamer la constitution d'une base de données, inexistante jusqu'à ce jour, relatives aux strates constituant le gradient de microstructure.

Les propriétés mécaniques de la zone d'interdiffusion sont non négligeables en statique à haute température, contrairement à celles du revêtement. Néanmoins, l'évolution de la limite d'élasticité de cette zone avec la température justifie pleinement le choix de la considérer comme non porteuse en fluage.

Pour ce qui concerne le superalliage, les différences de microstructure  $\gamma/\gamma'$  entre dendrite et espace interdendritique suggèrent un effet composite dendrite/interdendrite dans le domaine de température correspondant à la dissolution de la phase  $\gamma'$ . Les essais de fluage obtenus sur éprouvettes d'épaisseur inférieure au motif dendritique ont permis de révéler le caractère renforçant de la dendrite. Ce renforcement peut s'expliquer par les



couloirs de matrice  $\gamma$  plus étroits en cœur de dendrite et à la différence de composition chimique en tungstène notamment entre ces deux régions. Le tungstène peut avoir un rôle renforçant sur les propriétés de la solution solide  $\gamma$ .

L'interprétation des essais sur éprouvettes minces reste délicate en particulier du fait des effets d'épaisseur sur les propriétés. Afin d'apprécier ces effets, nous avons effectué une campagne d'essais au cours de laquelle six états métallurgiques d'un même matériau (alliage 718) ont été explorés. L'objectif était de déterminer l'épaisseur critique en dessous de laquelle le comportement de l'éprouvette mince s'écartait du comportement d'une éprouvette massive. Trois variables microstructurales ont été étudiées : la taille de grain, une solution solide et une solution solide durcie par précipitation. L'incompatibilité de déformation entre grains pour les échantillons durcis par précipitation se traduit par une épaisseur seuil pour la transition de comportement polycristal → multicristal moins sensible à la taille de grain, comparativement aux échantillons en solution solide.

La technique développée dans le cadre de ce travail de thèse peut facilement se transposer à la caractérisation de nombreux systèmes à gradients de propriétés (matériaux revêtus, dégradations surfaciques par oxydation/corrosion, traitements de surfaces, usinages, etc.). Malgré le faible volume de matière testé, elle permet d'accéder au comportement d'un échantillon statistiquement représentatif dans la mesure où le volume sollicité intègre les inévitables hétérogénéités de microstructure. Du fait des faibles volumes de matière nécessaires pour conduire un essai, cette technique de caractérisation peut concurrencer de nombreux moyens d'essais conventionnels. A titre d'exemple, des essais mécaniques ont également été réalisés sur de la matière extraite d'une aube de turbines. De plus, les techniques développées dans cette étude ouvrent de nouvelles perspectives de caractérisations nécessaires à la simulation du comportement à l'échelle micrométrique des systèmes à gradient de propriétés.





## Annexe 1 : Diagramme d'Ellingham

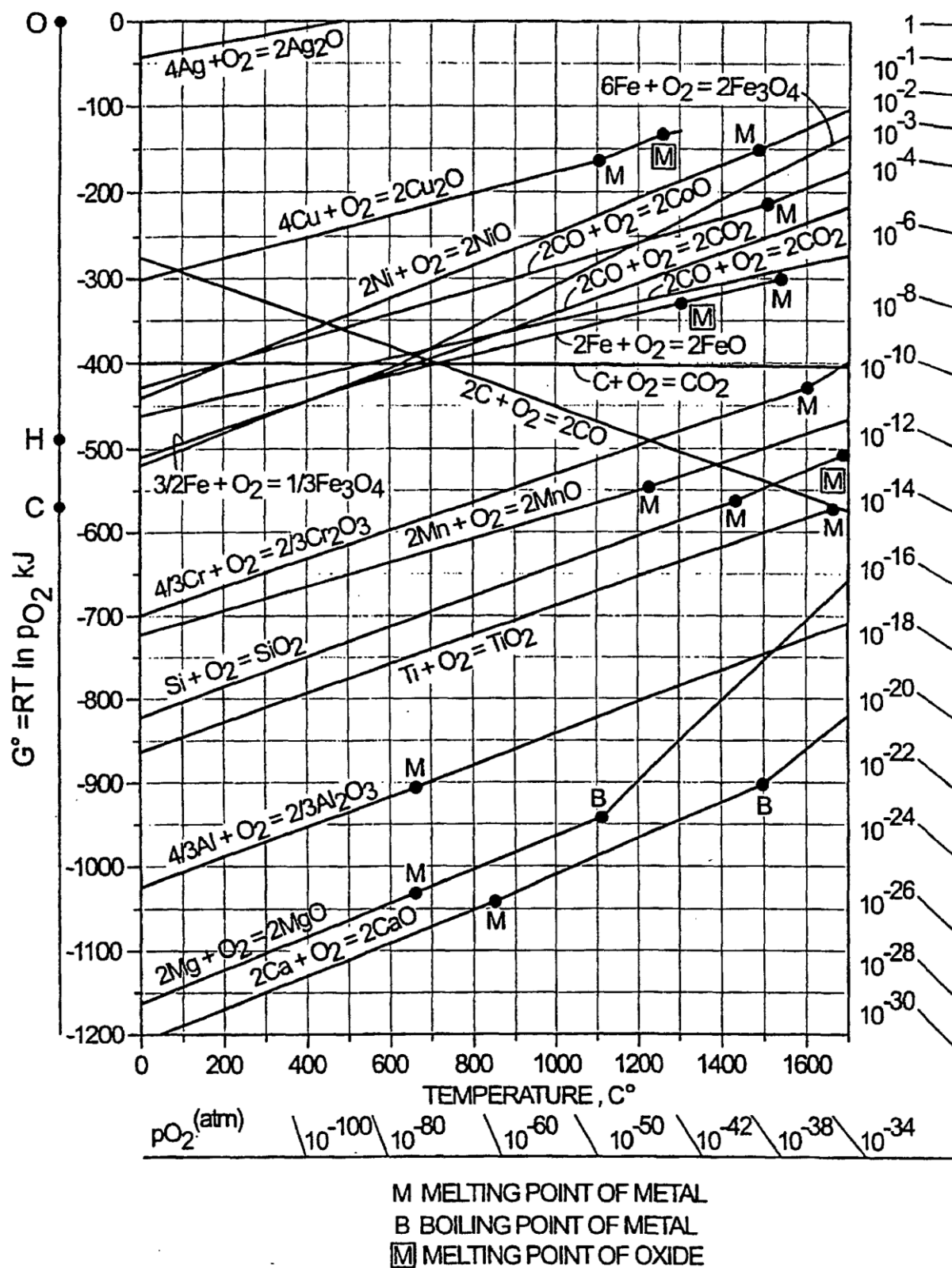


Figure A1-1 : Diagramme d'Ellingham



## **Annexe 2 : Mise en évidence d'incompatibilités de déformation à haute température dans un superalliage monocristallin à base de nickel**

### **3. Résumé**

Une étude à l'échelle mésoscopique du comportement en fluage d'un superalliage monocristallin comme biphasé dendrite/interdendrite constitue l'objet de cette étude. Le niveau de ségrégation chimique analysé en microsonde de Castaing a été mis en regard d'hétérogénéités de déformation à l'échelle de la dendrite suite à des essais de fluage sur éprouvettes ultraminces. La quantification de cette incompatibilité de déformation a pu être mise en évidence par interférométrie optique. Les axes primaires de dendrites semblent avoir un comportement renforçant lors d'essais mécaniques à haute température.

### **1. Introduction**

L'utilisation de superalliages à base de nickel monocristallin pour réaliser des éléments de structure fortement sollicités comme les pales de turbines haute pression [195] est, à ce jour, la seule solution industrialisée. La structure dendritique, liée au procédé de fabrication, constitue une hétérogénéité dont le poids, en termes de comportement thermomécanique, est d'autant plus important que le produit concerné est mince. Cependant, dans la plupart des cas, le dimensionnement des éléments de structure repose sur des données établies à partir d'essais réalisés sur éprouvettes massives [181, 198]. Les résultats de ces essais permettent d'identifier des lois de comportement qui homogénéisent la réponse de la microstructure à l'instar de ce que l'on constate sur un polycristal comparativement au comportement d'un grain unitaire. L'optimisation progressive de la réponse macroscopique de ces matériaux est en grande partie due aux nombreuses recherches dédiées à l'étude des mécanismes de déformation [77, 79, 427] révélant le rôle fondamental de l'état métallurgique et en particulier celui joué par l'interface  $\gamma/\gamma'$  [225, 227, 236]. Dans ce type d'approche, l'échelle considérée est généralement celle d'un matériau biphasé  $\gamma/\gamma'$ . L'échelle intermédiaire, consistant à considérer le matériau comme un composite associant des dendrites et le matériau constitutif des espaces interdendritiques, constitue le cadre de la présente étude. L'objectif est ici de révéler, si elles existent, les différences de comportement entre ces deux matériaux via la mise en œuvre d'essais de fluage à haute température sur des éprouvettes dont les épaisseurs sont comparables ou inférieures à la période du réseau de dendrites. Des essais de fluage sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique ont déjà été réalisés dans différentes atmosphères [19, 20, 371] et afin de mettre en évidence l'impact de l'environnement sur le comportement mécanique d'une aube de turbines [5, 36]. Ainsi, afin d'éviter la contribution des effets d'oxydation sur le comportement, les essais rapportés dans la présente étude ont été conduits sous atmosphère contrôlée. Il faut cependant mentionner ici que la formation d'un film d'alumine

à la surface des éprouvettes est inévitable mais sans conséquences majeures sur le comportement mécanique [37].

## 2. Le matériau

Le matériau utilisé dans cette étude est un alliage de première génération, le MC2, dont la composition est la suivante (en % massique) : Ni-8.0Cr-5.0Co-2.0Mo-7.8W-5.0Al-1.5Ti-6.1Ta. Un barreau de 20 mm de diamètre et 170 mm de longueur a été élaboré par solidification dirigée selon la direction cristallographique  $\langle 001 \rangle$ . Les traitements thermiques standards (1300°C-3h + Refroidissement Air (R.A.) – 1080°C-6h + R.A. – 870°C-20h + R.A.) ont été appliqués au barreau afin de mettre en œuvre une microstructure optimisée vis-à-vis de la résistance au fluage à haute température. Du fait des conditions de solidification (gradient thermique, vitesse de tirage et géométrie du moule), le réseau dendritique peut être décrit par une distribution en quinconce. Malgré le traitement d'homogénéisation appliqué, la différence de composition chimique entre dendrite et espace interdendritique est suffisante pour être détectée au MEB en électrons rétrodiffusés (Figure A2-2). Profitant de cet effet, une distance moyenne de 330  $\mu\text{m}$  entre axes primaires de dendrites a pu être déterminée par analyse d'images. Les bras secondaires sont, quant à eux, espacés de 130  $\mu\text{m}$ .

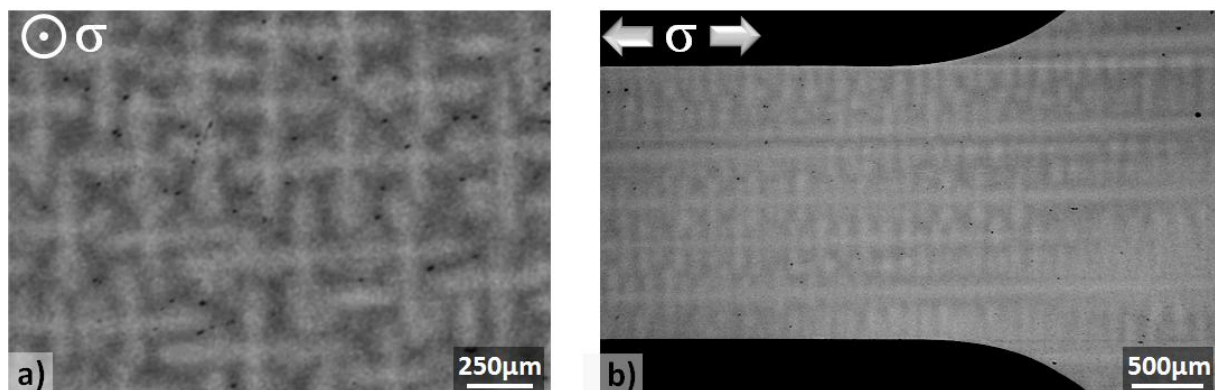


Figure A2-2 : Répartition des dendrites mise en évidence au MEB en électrons rétrodiffusés :  
a) Observation normale à la sollicitation mécanique (TL-TC), b) Observation de la surface de l'échantillon (TL-L)

## 3. Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de fluage ( $L_{\text{zone utile}}=20$  mm et  $e_{\text{zone utile}}=2$  mm) ont été prélevées par électro-érosion dans le sens long du barreau de manière à être sollicitées suivant l'axe [100] puis rectifiées 200  $\mu\text{m}$  sur chaque face et tranche. Cette deuxième étape de la procédure d'usinage permet d'éliminer la zone affectée par le procédé d'usinage au fil. Finalement, les tranches des éprouvettes sont polies jusqu'au papier SiC de grade P4000. Une désorientation maximale de 2,1° entre l'axe de sollicitation et l'axe des dendrites a été enregistrée. Enfin, la largeur et l'épaisseur des éprouvettes ont été usinées parallèlement aux bras secondaires de dendrites (SDA). Les échantillons sont ensuite amincis à l'aide d'une machine de rodage CL50 couplée un Jig P5GT dans le but contrôler de l'épaisseur abrassée comme le parallélisme entre faces. Une procédure d'amincissement puis de polissage à

l'aide de particules de diamant de 3  $\mu\text{m}$  puis 1  $\mu\text{m}$  a été définie et optimisée afin de limiter les contraintes résiduelles générées lors du polissage mécanique. Les échantillons résultant de l'amincissement ont des épaisseurs allant de 50 et 170  $\mu\text{m}$   $\pm$  2  $\mu\text{m}$ , inférieures à la période du motif dendritique. Quelle que soit l'épaisseur d'éprouvette, l'écart à l'épaisseur moyenne est toujours inférieur à 4%. L'identification de la loi de comportement de type Norton sur éprouvette massive MC2 à 1100°C permet d'estimer l'impact de cette variation d'épaisseur sur la vitesse de fluage secondaire. Dans l'hypothèse où l'épaisseur n'a pas d'effet sur la loi de comportement, le facteur multiplicatif de vitesse de fluage secondaire de est de  $1 \pm 0.3$ .

#### 4. Caractérisation des ségrégations chimiques

L'homogénéité de la composition chimique au sein de la microstructure a été étudiée via l'utilisation d'analyses par microsonde Cameca SX-50 (EPMA). Les conditions d'analyse adoptées (15kV, 20nA) permettent d'évaluer la composition chimique avec une précision de 300ppm. Une calibration a préalablement été effectuée sur chaque élément constitutif de l'alliage à partir de standards réels. Les interactions entre le tungstène et le tantale ont été prises en compte lors de l'analyse quantitative. Un arrangement périodique de points de mesure permet de quadriller le motif dendritique. Un volume de 8  $\mu\text{m}^3$  est analysé en chaque pointé. Ce volume, comprenant environ une centaine de précipités  $\gamma'$ , est statistiquement représentatif de la fraction volumique des deux phases. Sur la Figure A2-3 sont présentées des cartographies élémentaires des éléments (W, Ti, Ta). La concentration (% mass) des constituants apparaît sur les cartes en niveau de gris. Les zones les plus foncées correspondent aux concentrations chimiques maximales. On remarque que le motif dendritique est clairement visible à travers ces différentes cartographies.

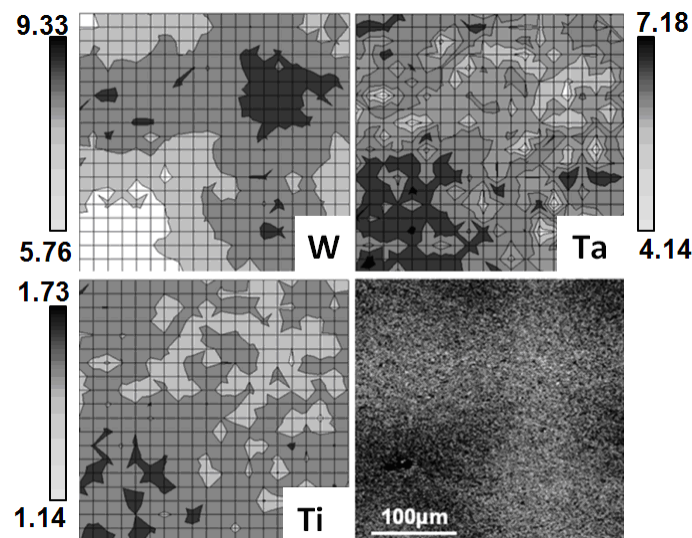


Figure A2-3 : Distribution des éléments d'alliage à l'échelle de la dendrite (EPMA en % mass.)

Le coefficient de distribution par éléments ( $K_i$ ) est calculé à l'aide de la méthode utilisée pour quantifier le niveau de ségrégation pour les alliages bruts d'élaboration [242]. Ce paramètre correspond au ratio entre la composition (en % massique) entre le cœur de dendrite et l'espace interdendritique. L'analyse révèle un enrichissement en nickel ( $K_{Ni}=0,98$ ), tantale ( $K_{Ta}=0,88$ ) et titane ( $K_{Ti}=0,91$ ) de la région interdendritique, alors que le tungstène ( $K_W=1,25$ ), ségrège dans les cœurs de dendrites et les bras secondaires. Bien que



ces valeurs soient relativement proches de 1, cette distribution des éléments d'alliage reste en accord avec celle observée sur matériaux bruts de solidification [203, 240]. Bien entendu le traitement de vieillissement atténue les écarts de composition par rapport à l'état brut de solidification. L'importance de ces éléments d'alliage sur le comportement en fluage et la stabilité thermique de la microstructure à haute température justifie notre choix de considérer le matériau comme une structure biphasée à l'échelle mésoscopique.

## 5. Hétérogénéités microstructurales à cette échelle de ségrégations chimiques

Nous avons effectué un maintien d'1h à 1100°C sans chargement mécanique suivi d'une trempe à l'azote liquide. L'objectif est d'estimer la microstructure d'équilibre à haute température entre dendrite et sillon interdendritique. La microstructure  $\gamma/\gamma'$  a été observée et quantifiée en regard de sa localisation sur le motif dendritique. 50 clichés MEB ont été analysés, chacun des clichés contenant entre 200 et 300 précipités. La fraction surfacique de précipités  $\gamma'$ , la taille des précipités et la largeur des radeaux ont été mesurées à des positions régulièrement espacées à l'échelle dendritique. Des écarts non significatifs ont été constaté pour la fraction surfacique de précipités  $\gamma'$  entre le cœur de dendrite ( $48,5 < f_{\gamma'}(\%) < 60,6$  et  $f_{\gamma'_{\text{moy}}}(\%) = 53,5$ ) et la région interdendritique ( $46,3 < f_{\gamma'}(\%) < 61,2$  et  $f_{\gamma'_{\text{moy}}}(\%) = 53,4$ ). En point de comparaison, nous pouvons rajouter que la fraction surfacique de phase  $\gamma'$  est de 70% à l'état de réception. Cependant, des différences de morphologies ont été notées en termes de taille de précipités  $\gamma'$  et de largeur de couloirs  $\gamma$  (Figure A2-4).

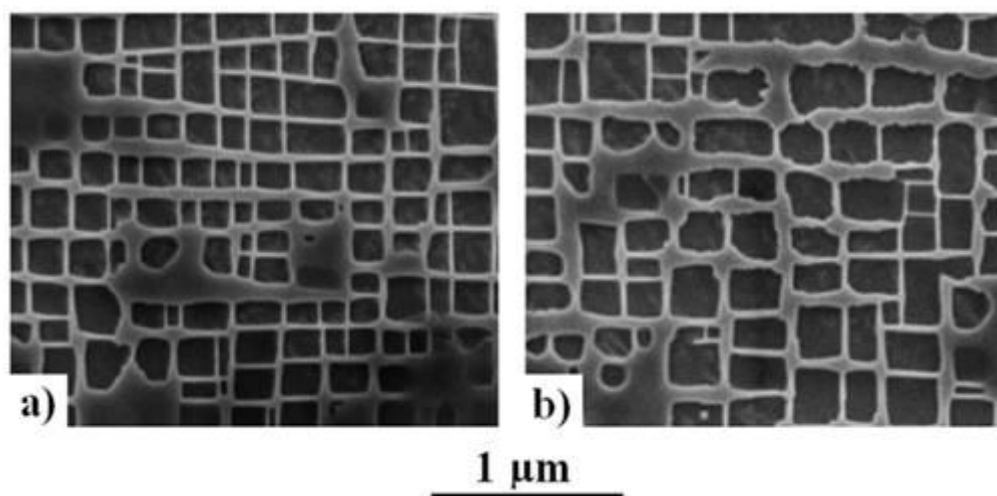


Figure A2-4 : Microstructure  $\gamma/\gamma'$  après un maintien d'1h à 1100°C sans contrainte : a) Cœur de dendrite, b) Région interdendritique.

La microstructure à cœur de dendrite est très semblable à celle de la microstructure dite « état de réception » (Figure A2-4.a)). Les coins des précipités sont légèrement plus émoussés et arrondis mais la morphologie des précipités reste tout de même cuboïdale avec de arrêtes droites. La microstructure  $\gamma/\gamma'$  en sillon interdendritique est plus affectée (Figure A2-4.b)). Même si certaines régions semblent fortement comparable à la microstructure à l'état de réception, nombreux sont les précipités  $\gamma'$  qui ont perdu leur morphologie cubique parfaite au détriment de contours plus arrondis et même dentelés.

La taille moyenne des précipités  $\gamma'$  ( $e_{\gamma'}$ ) mesurée pour chaque cliché est reportée sur la Figure 4.9 à l'aide d'une échelle en niveau de gris. Les zones le plus foncées correspondent à des précipités plus grossiers. Les bras secondaires ressortent particulièrement bien de ces analyses de part les différences de tailles entre cœur de dendrite ( $310,1 < e_{\gamma'}(\text{nm}) < 335,9$  et  $e_{\gamma'}^{\text{moy}}(\text{nm}) = 321,2$ ) et sillon interdendritique ( $320,4 < e_{\gamma'}(\text{nm}) < 382,7$  et  $e_{\gamma'}^{\text{moy}}(\text{nm}) = 346,0$ ). Une évolution similaire a été constatée pour les largeurs des couloirs  $\gamma'$ .

## 6. Essais de fluage à haute température sur produits minces

Des essais de fluage (1100°C-100MPa) ont été effectués sur des éprouvettes de différentes épaisseurs. Les résultats de ces essais présentés sur la Figure A2-5 montrent une dispersion importante des résultats. Cette dispersion est bien plus importante que celle imputable à un effet d'irrégularité d'épaisseur ou encore à l'incertitude sur le chargement appliqué. Les vitesses de fluage secondaire mesurées varient entre  $5,9 \cdot 10^{-5}$  et  $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ . La moyenne logarithmique des essais étant située à  $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ . Deux ordres de grandeurs caractérisent cette dispersion. Au vue des résultats, la dispersion ne semble pas être dépendante de l'épaisseur. Les moyennes logarithmiques des vitesses de fluage secondaire sont  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ ,  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  et  $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  pour les épaisseurs respectives 170  $\mu\text{m}$ , 70  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ .

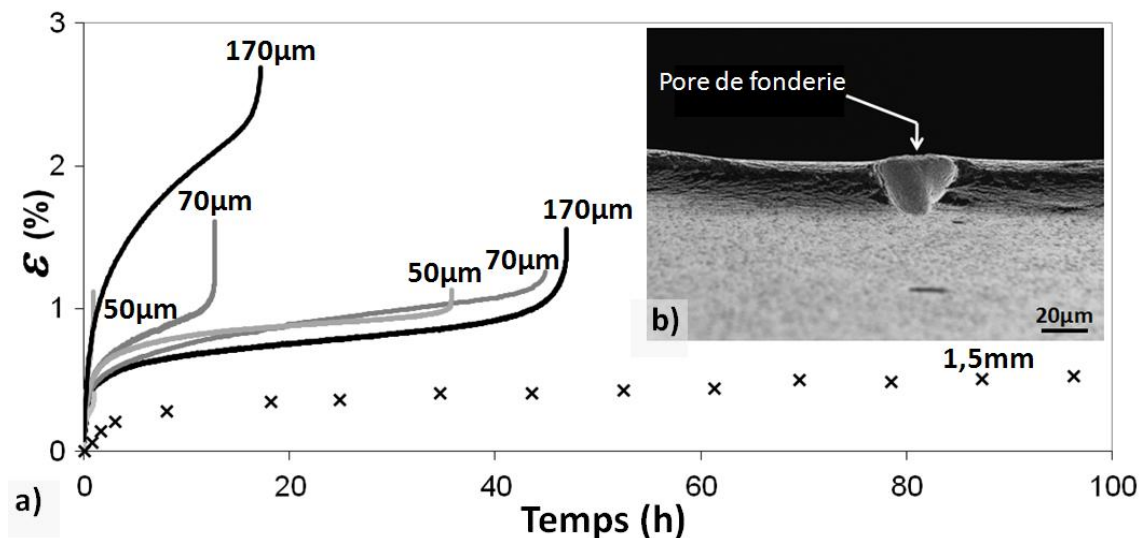


Figure A2-5 : Essais de fluage à 1100°C-100MPa pour différentes épaisseurs de MC2

Cependant, l'observation des surfaces des échantillons au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés montre un paysage dendritique différent d'une éprouvette à une autre (Figure A2-6). Du fait de l'épaisseur des échantillons inférieur au motif dendritique, le nombre d'axe primaire de dendrite peut être estimé et corrélé aux valeurs de vitesses de fluage secondaire.

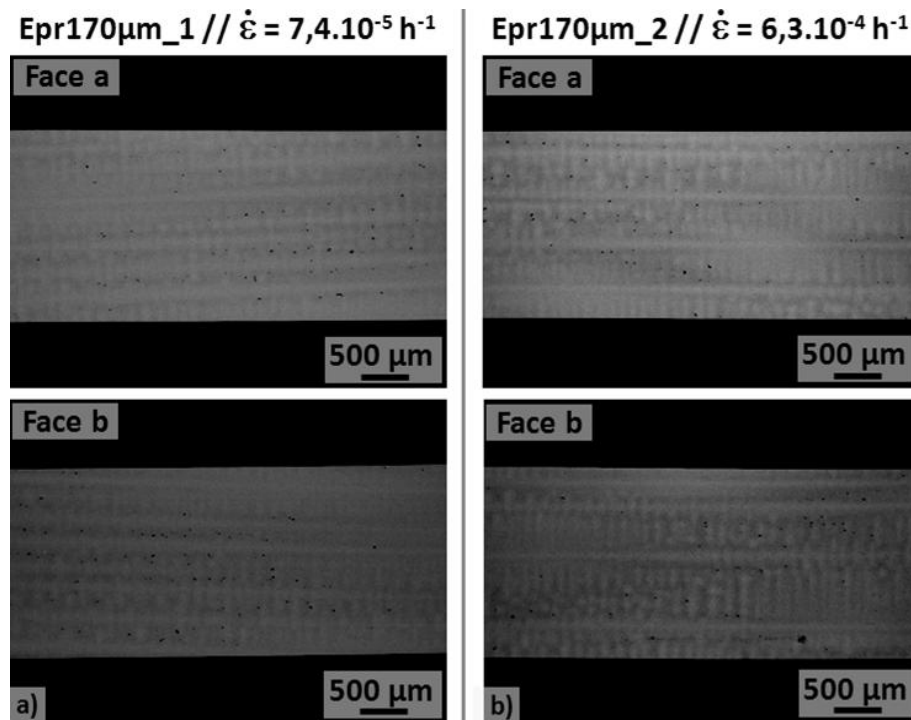


Figure A2-6 : Observation des surfaces des échantillons de 170 µm d'épaisseur présentant des vitesses de fluage secondaire différentes (Plan L-TL)

Par une approche composite, en considérant les axes primaires de dendrites comme des fibres longues et la région interdendritique comme la matrice, plus il y a de fibres dans la section de l'échantillon, plus la vitesse de fluage secondaire est faible. De ce fait, pour une même contrainte appliquée, la valeur de la vitesse de fluage secondaire suit une loi puissance en fonction du nombre de cœurs de dendrites contenus dans la section d'éprouvette.

$$\dot{\epsilon} = K \cdot N_{pDA}^n, \text{ avec } n = -5.7 \text{ and } K = 5.5h^{-1}$$

Le comportement correspondant à une éprouvette massive a également été reporté sur la Figure A2-5 (1,5 mm). Sous cette condition de fluage, l'échantillon d'1,5 mm d'épaisseur à une vitesse de déformation 17 à 50 fois inférieure à celles constatées sur échantillons ultraminces. La tendance des échantillons ultraminces à être beaucoup plus sensibles au dommage peut être attribuée à l'analogie entre fibres longues (éprouvettes épaisses) et fibres courtes (éprouvettes ultraminces). La porosité de fonderie et celle issue du traitement thermique d'homogénéisation sont connues pour être néfaste vis-à-vis du comportement en fluage. Cette porosité a été observée sur différents faciès de rupture des échantillons ultraminces. Cependant, ces pores se situent en région interdendritique. Ces défauts viennent donc affaiblir la « matrice » comparativement aux « fibres » à l'échelle mésoscopique. La densité de pores dans une section d'échantillon est proportionnelle au pourcentage volumique de région interdendritique, et donc inversement proportionnelle à la fraction de cœurs de dendrites. Cette différence de comportement entre dendrites et région interdendritique est biaisée par la répétition du motif dendritique sur échantillons épais. Cependant, cette considération doit être prise en compte dans le dimensionnement des parois minces d'aubes de turbines.

## 7. Analyse topographique post mortem des échantillons

A l'issue des essais, une analyse topographique de la surface a été réalisée en effectuant tour à tour des observations en microscopie optique et des analyses par interférométrie laser. La topographie de l'échantillon est sensée révéler, si elles existent, les hétérogénéités de déformation. La qualité des images nous a incités à compléter l'étude par un essai de fluage dédié à l'observation ultérieure de la surface. Les conditions d'essai que nous avons choisies sont : (1100°C-140MPa) sur une éprouvette de 195  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'observation en microscopie optique (contraste Nomarsky) de la surface de cette dernière éprouvette met en évidence des différences d'altitude réparties périodiquement (Figure A2-7). Ces niveaux de rugosité, qui révèlent la microstructure, suggèrent des hétérogénéités de comportement entre cœur de dendrite et espace interdendritique. Le niveau de rugosité est d'autant plus important que la zone observée est proche de la zone de rupture. Cette observation est en accord avec le phénomène de localisation observé sur MC2 durant un essai de fluage isotherme sur éprouvettes massives [428]. L'observation plus détaillée de l'image met en évidence trois bandes repérées par des lignes pointillées sur la Figure A2-6 dont la rugosité est relativement faible vis-à-vis des zones adjacentes. Ces bandes sont légèrement désorientées vis-à-vis de l'axe de sollicitation mécanique. L'observation de ces zones de faibles rugosités en microscopie électroniques à balayage en électrons rétrodiffusés a permis de les identifier comme axes primaires de dendrite. La déformation semble être localisée entre ces bandes, où une périodicité de la rugosité est également constatée. Cette période a été mesurée et correspond à la distance entre bras secondaires de dendrite soit environ 130  $\mu\text{m}$ .

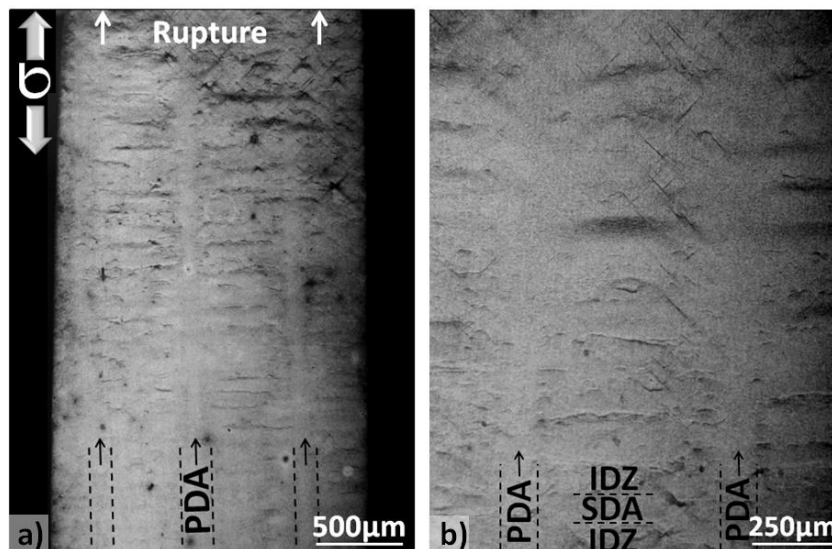


Figure A2-7 : Hétérogénéité de déformation observée sur un échantillon après fluage  
(microscopie optique)

La topographie locale de cet échantillon a été étudiée à l'aide d'un interféromètre optique Zygo1000. La zone analysée avec un grandissement  $\times 10$  est une surface de 530 par 700  $\mu\text{m}$ . La résolution en  $z$  de cette analyse est de 10 nm. Ce niveau de précision est largement suffisant pour détecter les changements d'altitude à cette échelle. La zone analysée par interférométrie, située à 2,5 mm de la zone de rupture, a ensuite été analysée au MEB en électrons rétrodiffusés dans le but de corrélérer le niveau de rugosité à la

localisation sur le motif dendritique (Figure A2-8). On remarque que la rugosité est minimale le long des axes primaires de dendrites ( $1\text{ }\mu\text{m}$ ) et maximale entre elles ( $4\text{ }\mu\text{m}$ ). En considérant l'axe primaire de dendrite comme référence d'altitude, le profil de part et d'autre de la dendrite peut être négatif ou positif selon sa position sur le motif dendritique. Les zones en creux et celles en crêtes correspondent respectivement aux régions interdendritiques et aux bras secondaires de dendrite.

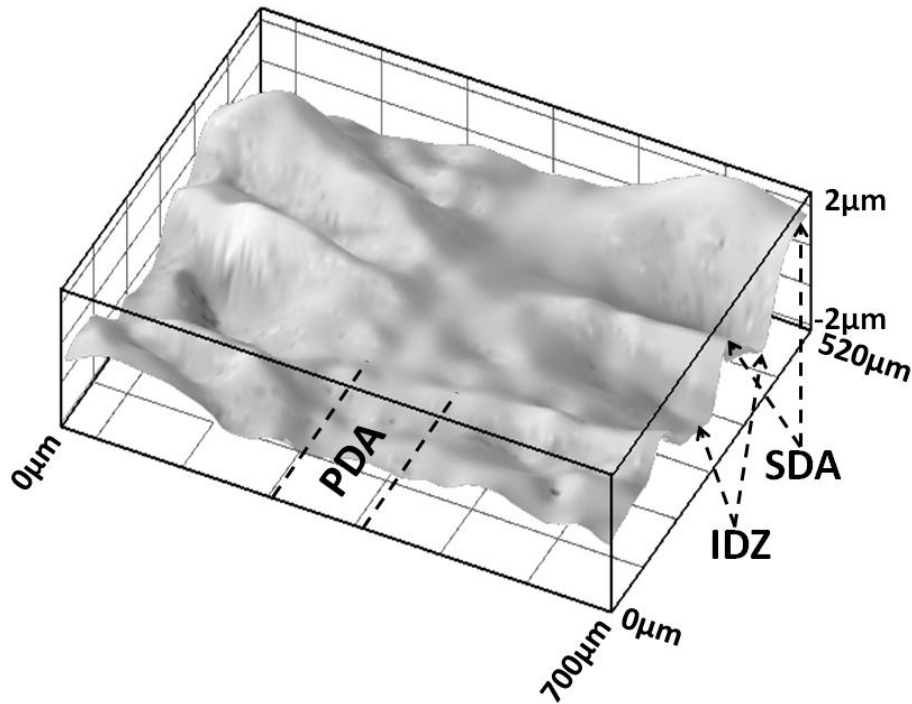


Figure A2-8 : Analyse en interférométrie optique

Cette topographie de surface ne peut pas être imputée à une dilatation différentielle entre le cœur de dendrite et l'espace interdendritique dans la mesure où cette inhomogénéité s'amplifie avec la déformation. Il en est de même pour ce qui concerne la différence de cinétique de dissolution de la phase  $\gamma'$  qui s'accompagne d'un changement de volume [389, 418]. Cette topologie est clairement attribuée à un niveau de déformation différent entre ces deux zones attestant d'un effet composite de type 3 barres. La phase interdendritique semble présenter une résistance au fluage plus faible que la dendrite. La distribution des éléments d'alliage et en particulier celle du tungstène est très probablement à l'origine de cette différence de comportement. Cette hétérogénéité microstructurale a déjà été observée [331, 343, 388, 389]. Elle peut être associée à une évolution du misfit entre les deux zones [225, 227, 236, 247]. De plus, des tailles différentes de précipités ont été mises en évidence après traitements standards [211]. Nathal et Murakumo [39, 390] ont montré l'influence de ce paramètre sur la réponse en fluage. Ce caractère « bi-phasé » génère très probablement une redistribution des contraintes durant l'essai de fluage de sorte qu'une paroi mince sollicitée dans ces conditions pourrait suivant l'orientation du chargement mécanique par rapport à ces éléments de microstructure subir des effets de localisation, néfastes à sa tenue en service.

## 8. Précipitation de phases TCP lors de maintiens long à haute température

Les essais supérieurs à 15h présentent en surface des différences de brillance entre dendrite et espace interdendritique, observable à l'œil nu. Certains échantillons ont été observés au MEB en électrons rétrodiffusés (Figure A2-9.a) et Figure A2-9.b)). Une précipitation fine de TCP, riches en éléments lourds (W, Mo, Cr, Co, Ta), recouvre les motifs dendritiques. La précipitation est d'autant plus dense que la concentration en tungstène est élevée. La Figure A2-9.c) révèle l'occurrence de ces phases TCP en subsurface et donc dans le volume. Nous avons constaté ces phases dans le volume d'éprouvette « massive » lors de maintien à 1050°C et non à 1100°C, notamment pour des temps courts. En effet, la proportion de ces phases fines décroît fortement de 50 à 150h de maintien à 1050°C. Nous n'avons pas étudié sur matériaux massifs la microstructure à cœur pour des temps de maintien inférieurs à 50h, que ce soit à 1050°C ou à 1100°C. C'est pourquoi, nous ne pouvons pas exclure la formation puis la disparition de ces phases en volume en début d'essai de fluage. Nous ne pouvons pas conclure sur l'origine de cette précipitation (effet de surface lié à l'atmosphère d'essai ou effet de volume du matériau). Si cette précipitation provient de l'atmosphère d'essai, cette précipitation va impacter les propriétés mécaniques locale du matériau que l'on souhaite caractériser (incompatibilité de déformation, adoucissement de la solution solide, réduction de la ségrégation dendrite/interdendrite). Il serait intéressant de connaître l'origine de cette transformation de phases et de pallier à ce problème. Si la composition chimique est à l'origine de cette précipitation, celle-ci ne peut être empêchée. En considérant ces phases comme un défaut, l'effet de ce défaut est d'autant plus impactant que le produit est mince.

Les points noirs visibles sur la Figure A2-9.b) semblent correspondre à de l'alumine. Ainsi, l'atmosphère n'empêche pas la formation de l'alumine mais diminue considérablement sa croissance.

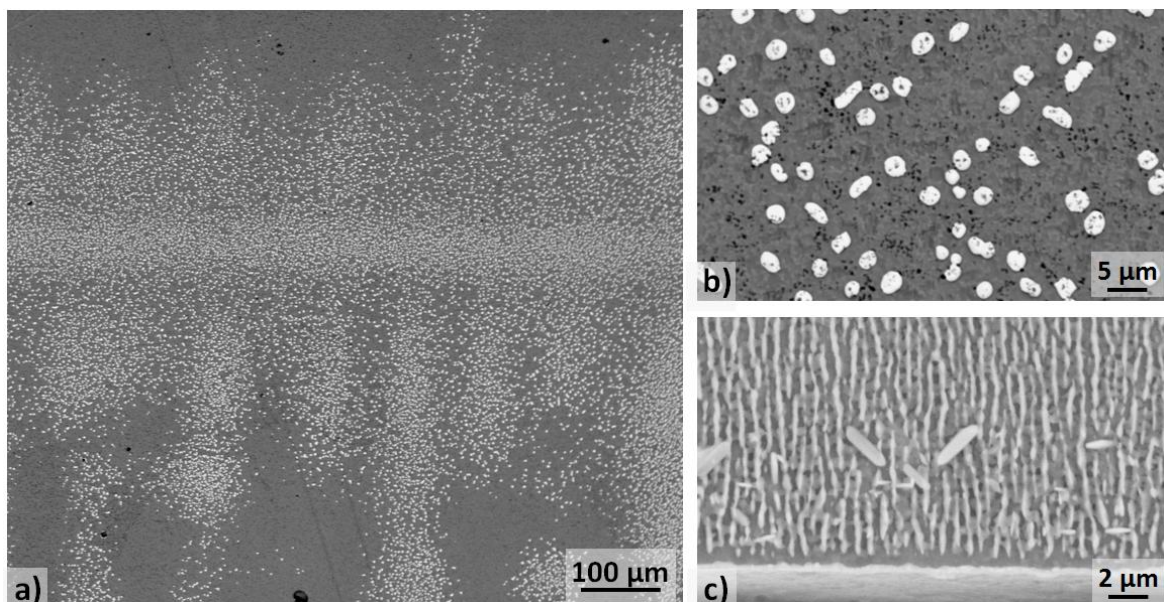


Figure A2-9 : Précipitation à l'échelle dendritique de phases TCP à la suite d'essais de fluage 1100°C-100MPa : a) Vue mésoscopique de la surface après 13h d'essais, b) Grandissement dans un bras secondaire de dendrite émergent en surface (13h), c) Coupe transverse d'une éprouvette après 35h d'essais

## **9. Conclusion**

Des essais mécaniques à haute température sur éprouvettes minces (50-200  $\mu\text{m}$ ) extraites de barreaux de superalliage monocristallin ont pu être réalisés et montrent l'hétérogénéité de comportements en fluage existant entre cœur de dendrite et espace interdendritique. Les épaisseurs explorées inférieures à la taille du motif microstructural permettent de contrôler la contribution de l'un ou l'autre des deux éléments de la microstructure. Les résultats obtenus montrent que les axes primaires de dendrite jouent un rôle renforçant dans la microstructure « composite » du superalliage. Pour ce qui concerne la durée de vie, les faibles épaisseurs utilisées rendent ces éprouvettes extrêmement sensibles à la présence d'un défaut de fonderie. Ceci explique probablement la dispersion des durées de vie. La démarche présentée dans ce travail ouvre des perspectives en matière d'identification des lois de comportement à l'échelle des hétérogénéités de microstructure comme par exemple les zones à gradient de microstructure avec la possibilité d'identifier les lois de comportement à l'échelle locale.

## **Annexe 3 : Effet de l'état métallurgique sur le comportement mécanique d'éprouvettes de traction minces**

### **1. Introduction**

Le comportement mécanique des produits minces présente des spécificités qui se manifestent en deçà d'une épaisseur critique. Cette épaisseur critique dépend bien évidemment de paramètres microstructuraux (taille de grain, nombre de phases) et également des modes de déformation. Nous avons entrepris d'explorer ces effets sur un matériau donné (alliage 718) pour lequel nous avons mis en œuvre plusieurs tailles de grain et deux états métallurgiques issus de traitements thermiques d'hypertrempe et de durcissement structural. Nous nous sommes intéressés à la réponse mécanique d'éprouvettes en traction uniaxiale à température ambiante. Les éprouvettes ont été amincies par abrasion mécanique, jusqu'à des épaisseurs de zone utile de quelques dizaines de micromètres. Un soin tout particulier a été apporté à la préparation de ces éprouvettes afin de minimiser les contraintes résiduelles dues au polissage. Cette épaisseur doit être mise en regard des échelles de microstructure afin d'estimer l'épaisseur seuil en dessous de laquelle l'effet « produit mince » l'emporte sur l'effet de volume lors des premières étapes de la déformation plastique du matériau. Ces transitions ont déjà fait l'objet d'études portant sur des matériaux polycristallins modèles [87, 95, 97, 104-106].

Les essais ont été réalisés sur un feuillard d'une même coulée pour s'affranchir des variations de composition chimique entre différents lots d'éprouvettes. L'alliage utilisé offre un ensemble d'états métallurgiques et microstructuraux très riche. Ainsi, pour une même composition chimique, il est possible de modifier indépendamment certains paramètres microstructuraux tels que, la taille des grains, les phases en présence (solution solide, solution durcie par précipitation, phases aux joints de grains). Ces différents états métallurgiques ont été étudiés afin de déterminer, à température ambiante, leurs effets sur l'épaisseur critique mentionnée précédemment.

### **2. Le matériau**

#### **2.1. Le matériau à l'état de réception**

Le matériau employé dans le cadre de cette étude est un superalliage polycristallin à base de nickel : l'alliage 718. La composition chimique (% massique) de cette nuance élaborée par Huntington Alloys® est présentée dans le Tableau A3-1. La matière se présente sous forme de feuillard de 635  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, préalablement laminé et recuit au défilé. A l'état de réception la microstructure du superalliage consiste en une solution solide polycristalline dont la taille moyenne de grains est de 10 à 15  $\mu\text{m}$ . L'ensemble des éprouvettes de traction est prélevé dans ce même feuillard par découpe laser dans le sens de laminage. Les dimensions des éprouvettes (longueur et largeur) sont beaucoup plus importantes comparativement à celles couramment présentées dans la bibliographie relative aux échantillons ultraminces (Figure A3-10.a)). La longueur totale d'une éprouvette d'épaisseur micrométrique n'excède généralement pas plus de 5 mm. La Figure A3-10.b) rassemble le profil d'épaisseur mesuré au palmer en cinq points le long de la zone utile d'une éprouvette et celui mesuré par microscopie optique en coupe transverse. La correspondance entre les deux courbes justifie l'utilisation du palmer. Bien que cette



éprouvette présente un défaut de parallélisme de  $7.10^{-3}^{\circ}$  (2,5  $\mu\text{m}$  sur 20 mm), la rugosité d'ordre 1, représentative de la variation d'épaisseur est de 0,42  $\mu\text{m}$  (Rugosité moyenne Arithmétique).

Tableau A3-1 : Composition chimique de l'alliage 718 (% massique)

Eléments	Ni	Cr	Fe	Nb+Ta	Mo	Ti	Al	C	Mn	Si
$W_i$ (% mass)	Base	18.4	18.3	5.0	3.0	1.0	0.6	0.03	0.06	0.04

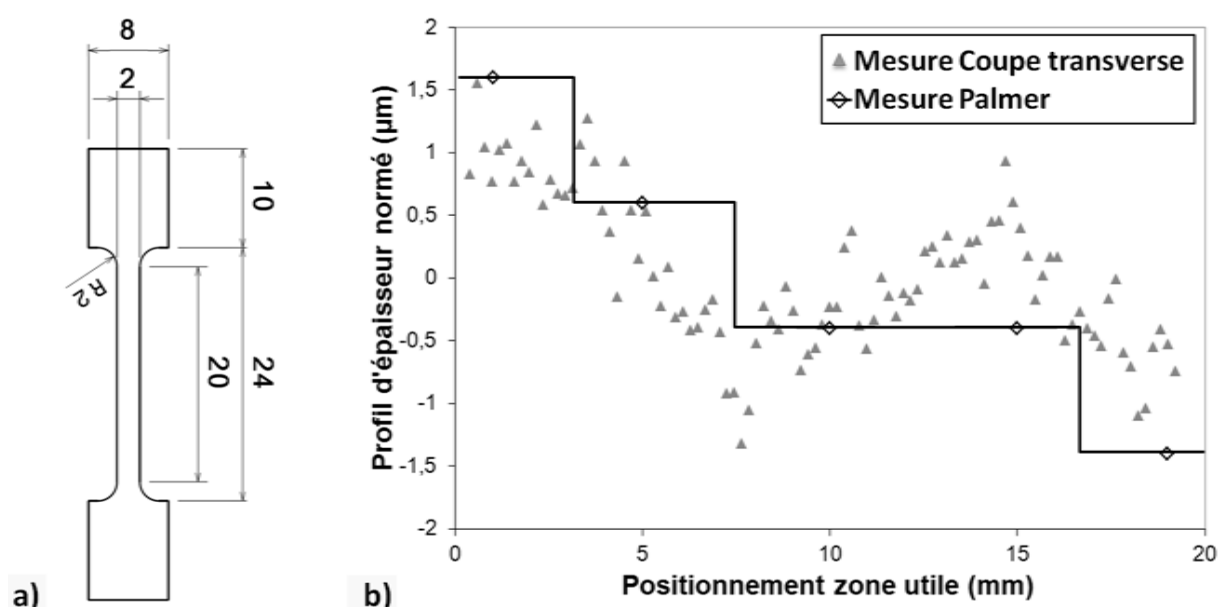


Figure A3-10 : Dimensions des éprouvettes employées : a) Plan des éprouvettes après découpe laser et rectification des tranches, b) Ecart d'épaisseur par rapport à l'épaisseur moyenne le long de la zone utile

## 2.2. Les traitements thermiques

Différents états métallurgiques ont été ciblés et obtenus par traitements thermiques. Ces traitements ont été effectués sur éprouvettes usinées et non amincies. Les paramètres microstructuraux étudiés sont la taille des grains et la microstructure intragranulaire (solution solide ou solution durcie par précipitation). Trois tailles de grains ont été étudiées pour les deux états métallurgiques durcis par précipitation ou non. Le Tableau A3-2 rassemble l'ensemble des caractéristiques microstructurales nécessaires à la distinction des six états métallurgiques. Les deux tailles de grains (moyenne et grossière) ont été obtenues pour des maintiens (30min et 3h30) à une température où la microstructure est monphasée  $\gamma$  (1050°C). Suite à ce traitement thermique une trempe à l'azote liquide a été réalisée de manière à disposer à la température ambiante d'une solution solide  $\gamma$ . Le durcissement structural par précipitation est obtenu par le traitement thermique dit « Traitement Aéronautique » (T.A. = 720°C-8h-ref 0.83°C.min<sup>-1</sup> +620°C-8h-ref four) sur microstructure initialement monphasée  $\gamma$ . Ces traitements thermiques ont été réalisés par lot dans un four sous vide ( $1-5.10^{-5}$  mbar). Chaque lot est préalablement emballé dans une papillote en FeCrAlY de manière à limiter l'oxydation des éprouvettes. Le traitement

thermique de vieillissement n'affecte pas la taille de grains. Les Figure A3-11.a-c) rassemblent les microstructures résultant des différents traitements thermiques. Une attaque électrochimique à l'acide oxalique à 5% (5V – 5s) permet de les révéler. Les grains sont équiaxes pour les différents lots. Les lots à grains moyens et grossiers présentent des macles de recuit. Cette sous-structure n'ayant pas un rôle renforçant avéré nous ne la prendrons pas en compte dans l'approche consistant à évaluer l'effet de la taille de grains.

Un examen approfondi des différents états microstructuraux par MET a été réalisé. Les micrographies correspondantes sont rassemblées sur la Figure A3-12. La microstructure solution solide a été obtenue grâce à une trempe à l'azote liquide depuis la température de traitement de croissance de grains. La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple de type S soudé sur un coupon de 718 situé avec les ébauches des éprouvettes à l'intérieur de la papillote en FeCrAlY. Les clichés MET haute résolution des éprouvettes « solutions solides » ne montrent pas la trace de précipités, aussi bien pour la matière « état de réception » que pour la matière issue des traitements de croissance de grains. Ce constat est confirmé par l'absence de taches de sur-structure caractéristiques des phases  $\gamma'$  et  $\gamma''$  sur les clichés de diffraction MET. De ce fait, la vitesse de trempe à l'azote liquide ( $123 \pm 5^\circ\text{C.s}^{-1}$  entre  $1050^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ ) est suffisante pour figer la microstructure haute température de l'alliage 718. La microstructure de la solution solide consiste en une phase cubique faces centrées  $\gamma$  de Ni renforcée par des éléments en substitution tels que Fe, Cr et Mo. Les différents lots d'éprouvettes « durcies par précipitation » présentent une microstructure similaire. Les précipités  $\gamma''$  ont une taille d'une vingtaine de nanomètres de long et d'une épaisseur deux fois plus faible. Le traitement thermique T.A. assure une précipitation d'environ 4% de phase  $\text{Ni}_3(\text{Ti,Al})-\gamma'$  et 15% de phase ordonnée cohérente  $\text{Ni}_3\text{Nb}-\gamma''$ . Les précipités  $\gamma''$ , dont la morphologie rappelle celle d'un disque, ont une croissance épitaxiale majoritaire dans le plan  $\gamma\{001\}$ .

**Tableau A3-2 : Traitements thermiques et caractéristiques métallurgiques pour les différents lots d'éprouvettes**

Référence	Traitement thermique	Taille de grains ( $\mu\text{m}$ )	Etat métallurgique
GFSS	E.R.	12 +/- 7	Solution Solide
GFDP	E.R. + T.A.	12 +/- 7	Durcie par précipités
GMSS	30min-1050°C- T	58 +/- 36	Solution Solide
GMDP	30min-1050°C-T + T.A.	58 +/- 36	Durcie par précipités
GGSS	3h30-1050°C-T	115 +/- 75	Solution Solide
GGDP	3h30-1050°C-T + T.A.	115 +/- 75	Durcie par précipités

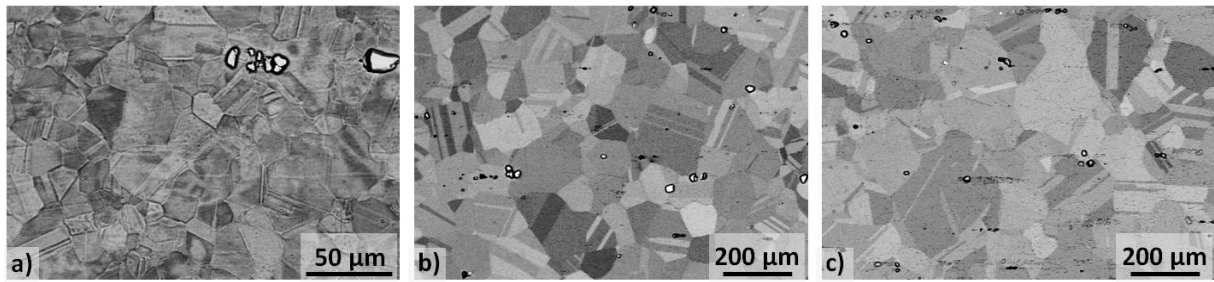


Figure A3-11 : Microstructure des différents lots de matières : a) Microstructure polycristalline à grains fins, b) A grains moyens, c) A grains grossiers

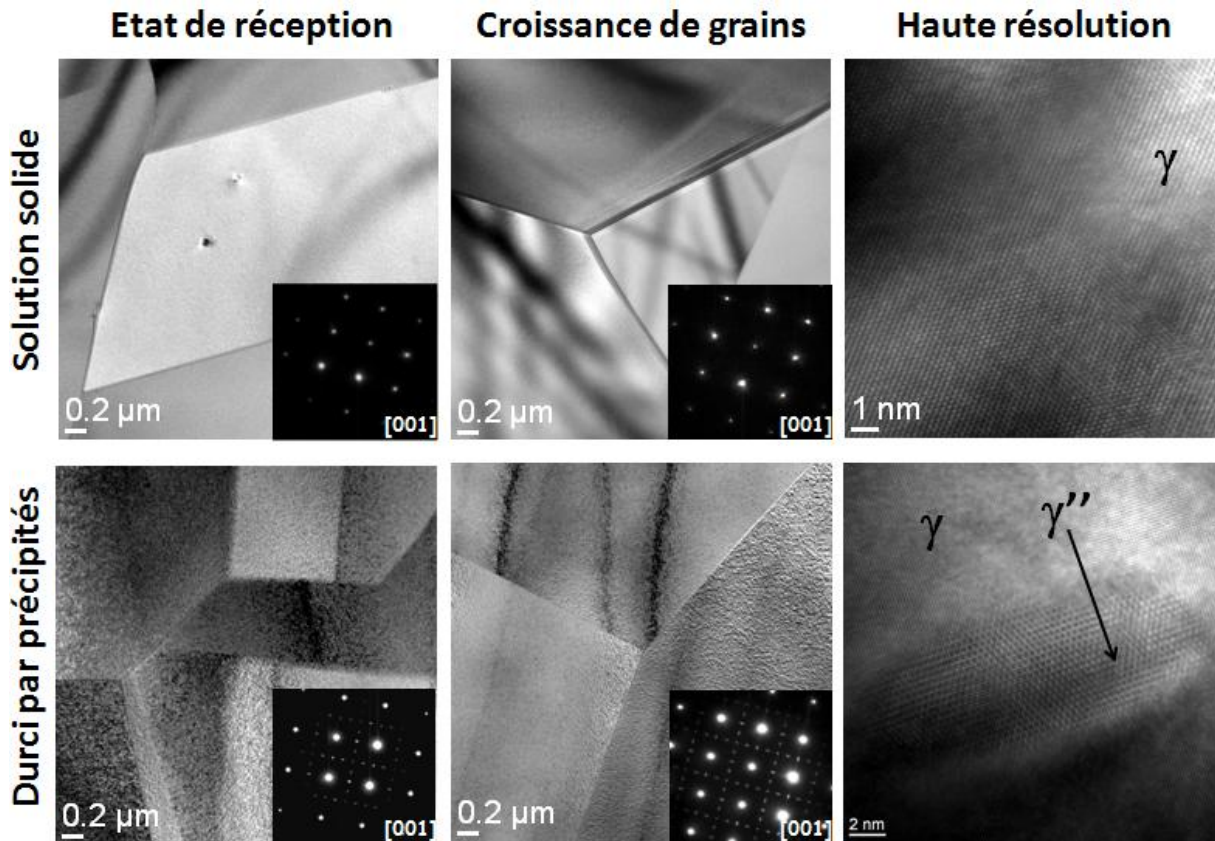


Figure A3-12 : Observation MET et clichés de diffraction des différents lots

Des analyses d'images ont été effectuées sur les différents lots de matière de manière à estimer la répartition de la taille des grains en s'affranchissant des macles de recuit. Plus de 450 grains ont été analysés par lot. Nous avons reporté sur la Figure A3-13 la fonction de distribution correspondant à chacun des traitements thermiques de croissance de grains. Ces distributions sont assimilables à des distributions gaussiennes dont nous avons reporté les courbes de tendance. La synthèse de ces résultats figure également dans le Tableau A3-2 (Taille de grains moyenne  $\pm 2 \times \text{écart-type}$ ). Ces quantifications sont nécessaires pour caractériser les transitions de comportement mécanique en fonction de l'épaisseur des échantillons et de la taille moyenne de grains. Le nombre de grains dans une section d'éprouvette constitue un paramètre du premier ordre dans ce type d'approche.

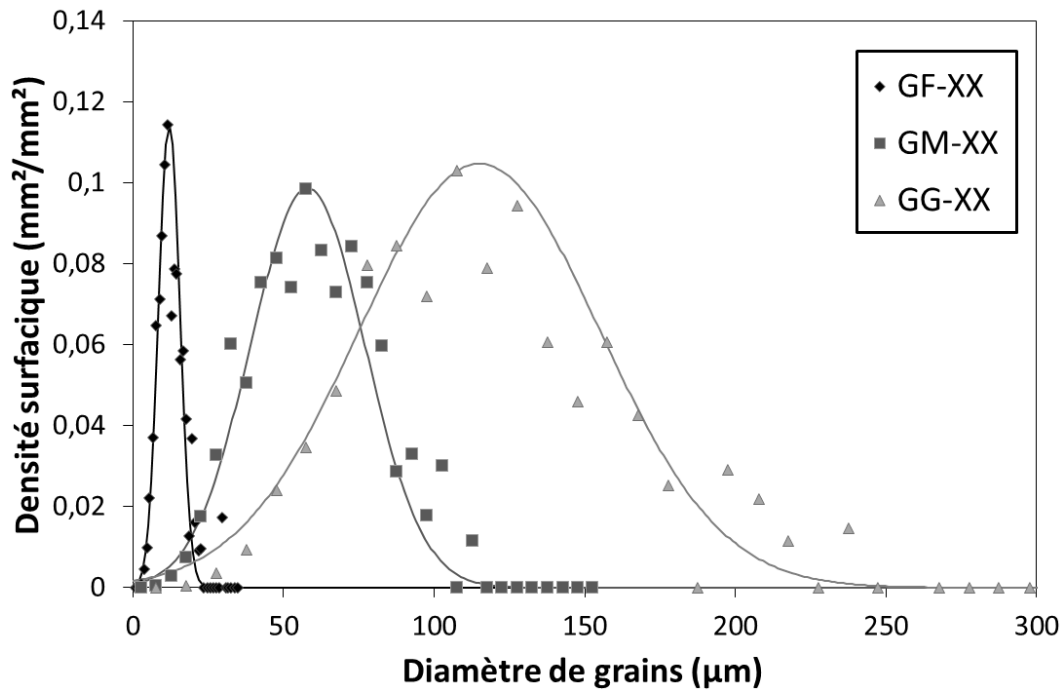


Figure A3-13 : Distribution de la taille des grains suite aux différents traitements thermiques

### 3. Procédure expérimentale

#### 3.1. L'aminçissement

Le système d'aminçissement employé est une polisseuse LOGITECH CL50© couplée à un Jig PP5GT équipé d'une correction angulaire. Les tranches des éprouvettes ont été préalablement polies jusqu'à un grade de papier SiC P4000 avant de débuter la procédure d'aminçissement. Les épaisseurs finales visées sont comprises entre 20 et 500 μm. L'abrasion se fait par l'emploi de papier SiC de différents grades. Une finition diamant manuelle permet de limiter l'écrouissage de surface.

#### 3.2. Les essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur un bâti MTS Synergie1000 équipé d'un capteur de force de 5kN et de mors auto-serrant en V. La surface des mâchoires est striée en profil diamant permettant un serrage aussi bien pour alliages métalliques ductiles que pour polymères convenant à la caractérisation de produits minces. Du fait de l'épaisseur des éprouvettes, l'allongement de la zone utile est mesuré par le déplacement de la traverse et non à l'aide d'un extensomètre. Une vérification préalable du déplacement traverse/extensomètre laser a permis de confirmer la non nécessité d'utiliser l'extensomètre. En conséquence, la raideur de l'ensemble de la ligne de traction a pu être mise en évidence. La force, le déplacement de la traverse et la mesure laser sont suivies en continu. De par la finesse des éprouvettes, un soin est apporté lors du montage de l'éprouvette pour ne pas la vriller ou la charger mécaniquement. La vitesse de déplacement de la traverse est identique pour chaque étape du programme de traction ( $\dot{L}_{traverse} = 2.10^{-3} mm.s^{-1}$  soit  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-4} s^{-1}$ ). La zone utile de l'éprouvette est mesurée en 5 points et la largeur en 3 points. Le calcul de la contrainte est effectué à partir des valeurs moyennes des mesures d'épaisseur et de largeur.

## 4. Résultats

### 4.1. L'aminçissement

Une centaine d'éprouvettes ont été amincies dans le cadre de cette étude. La comparaison « observation en coupe transverse/palmer » justifie l'emploi du palmer comme méthode non destructive et rapide de mesure d'épaisseur des éprouvettes (précision de 1  $\mu\text{m}$ ). La mesure en 5 points le long de la zone utile nous a permis de recueillir une base de données quant à la dispersion des variations d'épaisseur par rapport à la valeur moyenne. Nous pouvons faire le constat que les variations d'épaisseur mesurées sont plus faibles pour les éprouvettes d'une épaisseur inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Ceci peut s'expliquer par une plus grande stabilité du système pour les éprouvettes fines.

### 4.2. Les essais de traction

#### 4.2.a) Essais de référence : éprouvettes massives

Les essais de traction sur éprouvettes épaisses font office de données de référence pour chacun des lots. Les courbes de traction « contrainte vraie vs. déformation plastique vraie » des différents lots ont été reportées sur la Figure A3-14.a). Les alliages en solution solide présentent une ductilité plus importante que les alliages durcis par précipitation. Leur propriétés mécaniques ( $R_{p0,2\%}$ ,  $R_m$ ) sont cependant plus faibles. Pour un même état métallurgique, les propriétés mécaniques diminuent pour des tailles de grains plus élevées. La contrainte vraie à 0,2% de déformation plastique pour les différents lots vérifie la loi d'Hall-Petch (Figure A3-14.b)) :  $\sigma_y = \sigma_0 + K/\sqrt{D}$ . L'allongement à rupture est plus important pour des grains grossiers. Dans la suite de cette annexe, nous comparerons nos résultats pour chacun des lots à ces valeurs de référence.

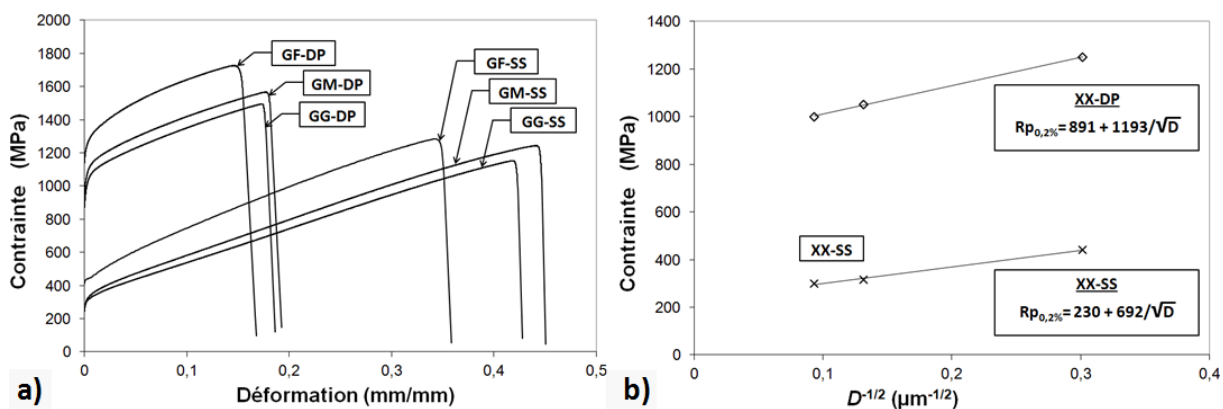


Figure A3-14 : a) Courbes de traction « Contrainte vraie / Déformation plastique vraie » de référence pour les différents lots, b) Loi de Hall-Petch pour les différents états métallurgiques

#### 4.2.b) Effet d'épaisseur : nombre de grains dans l'épaisseur

Amincir des éprouvettes dont la microstructure est fixée revient à réduire le nombre de grains dans l'épaisseur des éprouvettes pour une microstructure donnée. Nous avons étudié le comportement en traction d'éprouvettes dont l'épaisseur est comprise entre 500 et 20  $\mu\text{m}$ . Ceci signifie que nous avons travaillé avec des éprouvettes de traction comprenant entre 45 et 1,8 grains dans l'épaisseur, entre 8,6 et 0,3 grains, entre 4,3 et 0,2 grains respectivement pour des tailles de grains moyennes de 11, 58 et 115  $\mu\text{m}$ . A la vue des courbes de traction, nous pouvons constater que la préparation rigoureuse des éprouvettes

de traction (parallélisme, variation d'épaisseur) assure une bonne reproductibilité des essais. Le comportement mécanique des éprouvettes plates semble stable du moment où l'éprouvette est suffisamment épaisse. L'allongement à rupture, la contrainte à 0,2% de déformation plastique et la contrainte vraie maximale sont stables du moment où le nombre de grains dans l'épaisseur est suffisant pour reproduire le comportement polycristallin du matériau étudié (Figure A3-16 et Figure A3-17). En dessous d'une certaine épaisseur critique, ces grandeurs caractéristiques du comportement mécanique diminuent. Cette évolution de comportement est associée à une transition de comportement mécanique du polycristal au multicristal [95]. La diminution de la limite d'élasticité avec l'épaisseur dans le domaine de comportement multicristallin, semble indiquer que la contribution de l'écroutissage du au polissage sur le comportement global de l'éprouvette peut être considérée comme du deuxième ordre. La surface des échantillons fait donc office de surface libre, avec probablement une légère rétention du fait du léger écroutissage de surface.

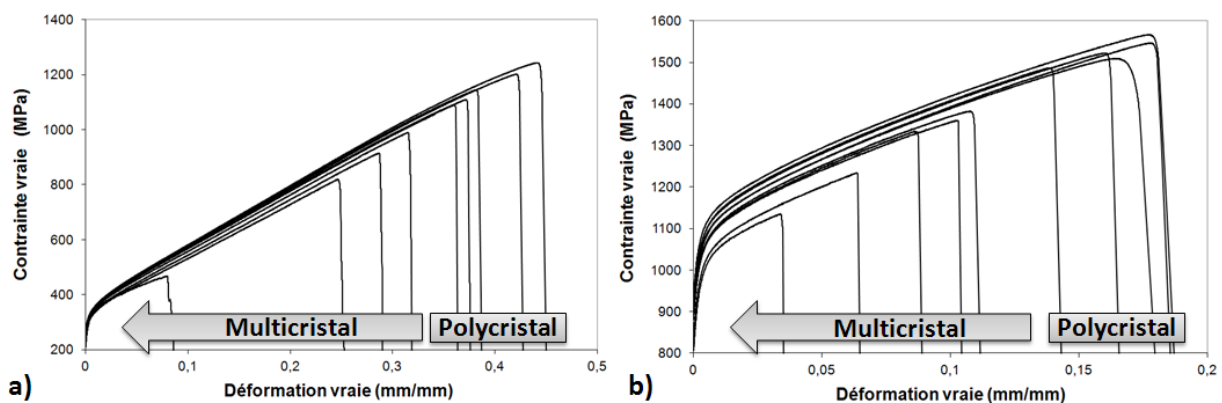


Figure A3-157 : Courbes de traction contrainte vs. déformation pour différentes épaisseurs d'éprouvettes : a) Lot GMSS, b) Lot GMDP

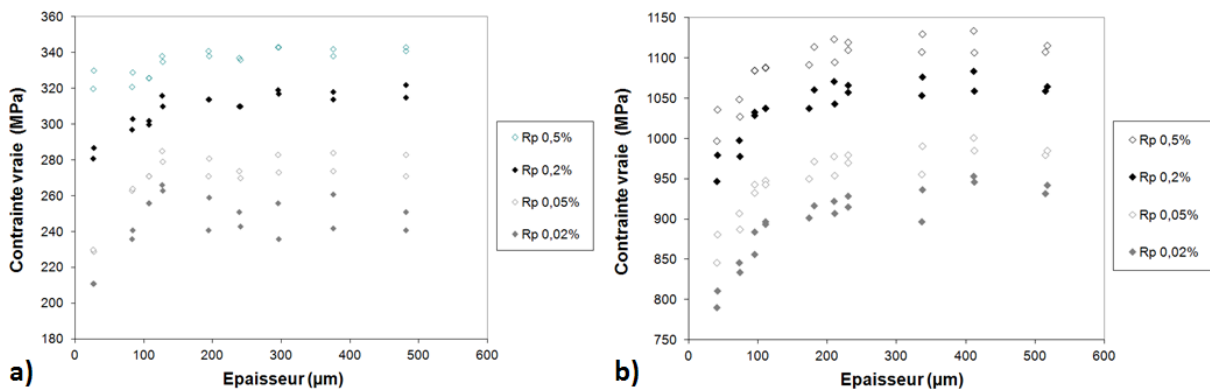


Figure A3-16 : Contraintes à différents niveaux de déformation plastique en fonction de l'épaisseur des éprouvettes : a) Lot GMSS, b) Lot GMDP

### Annexe 3 : Effet de l'état métallurgique sur le comportement mécanique d'éprouvettes de traction minces

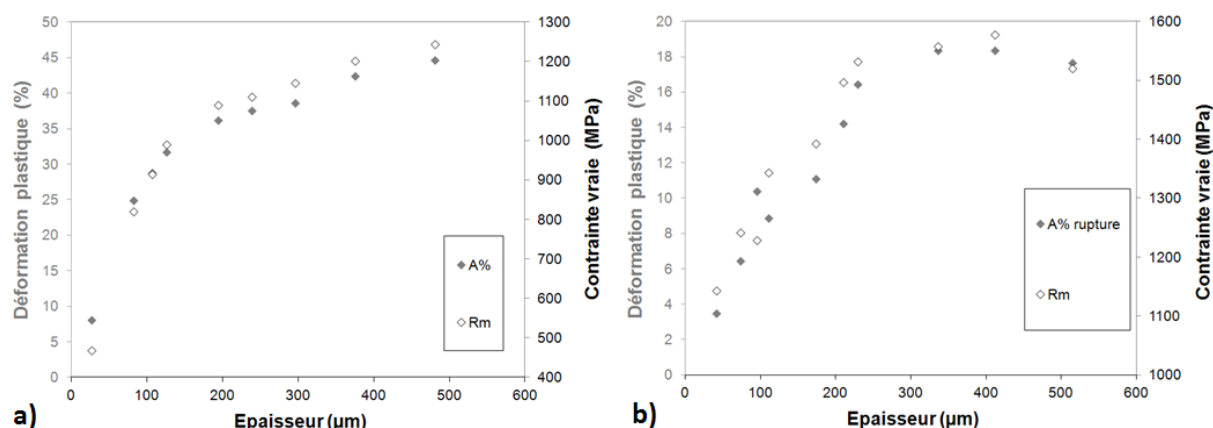


Figure A3-17 : Contrainte maximale et allongement à rupture en fonction de l'épaisseur des éprouvettes : a) Lot GMSS, b) Lot GMDP

Pour un même lot de matière, cette épaisseur seuil diffère pour les trois grandeurs mécaniques mesurées. Nous avons rassemblé les épaisseurs de transitions pour les différents lots de matière dans le Tableau A3-3.

Tableau A3-3 : Synthèse des transitions de comportement polycristal → multicristal pour chacune des grandeurs mécaniques

Référence	$Ep-Rp_{0,2\%}$ (μm)	$Ep-Rm$ (μm)	$Ep-A\%$ (μm)
GFSS	37 - 43	100 – 165	100 - 165
GFDP	65 - 95	63 – 95	63 – 95
GMSS	105 - 125	126 – 194	126 - 194
GMDP	110 - 175	210 – 230	210 - 230
GGSS	150 - 197	200 – 250	200 - 250
GGDP	97 - 148	150 – 280	150 - 280

#### 4.2.c) Effet d'épaisseur : état métallurgique

Nous supposons un effet de l'état métallurgique sur l'épaisseur seuil donnant lieu à la transition de comportement polycristal → multicristal.

En ce qui concerne la solution solide, l'épaisseur de transition de la limite d'élasticité semble être sensible à la taille de grains et donc au nombre de grains dans l'épaisseur. Une éprouvette présentant plus de 3 grains dans l'épaisseur rend compte de la transition entre domaine élastique et plastique. Ce résultat nous informe sur le volume élémentaire minimal représentatif nécessaire à la description du comportement élastique. L'effet produit mince impacte statistiquement les propriétés à rupture du matériau (Rm et A%). L'allure du domaine plastique des différents essais sur éprouvettes en « solution solide » (Figure A3-157.a) semble montrer une sensibilité de l'écrouissage à l'épaisseur de l'éprouvette. En dessous d'une certaine épaisseur, la capacité d'écrouissage semble chuter avec l'épaisseur. Nous pouvons voir un offset de la courbe couplé à une diminution de la pente. Cet adoucissement peut être la manifestation de la relaxation des contraintes induite par l'échappement des dislocations à la surface libre. Les grains de surfaces ne sont donc pas

aussi contraints que les grains de volumes. De plus, le réseau cristallin possède un degré de liberté plus important, notamment pour ce qui concerne les microrotations de réseaux en réponse à l'accommodation des champs de contraintes imposés par les grains voisins.

Les échantillons durcis par précipitation semblent, quant à eux, présenter une moins forte sensibilité à la taille de grains en ce qui concerne la transition de comportement élastique/plastique. Le grain n'est donc pas l'échelle microstructurale à prendre en compte. Les précipités entravent le déplacement des dislocations et limitent donc le libre parcours moyen des dislocations. Ils sont également à l'origine des incompatibilités de déformation entre grains, du fait de la localisation du glissement inhérente au cisaillement des précipités. Pour ce qui concerne le domaine plastique, les courbes semblent montrer uniquement un offset en dessous d'une épaisseur critique d'éprouvette. Ce constat peut être dû aux précipités faisant barrière aux dislocations, l'écrouissage majoritairement intragranulaire étant assuré par l'état de précipitation.

## **5. Conclusion**

Cette étude préliminaire avait pour objectif de valider la technique de préparation des éprouvettes ultraminces dédiées aux essais mécaniques. Le dispositif d'amincissement convient très bien en termes de préparation des éprouvettes. Les états de surface (rugosité et contraintes internes) sont acceptables en regard des épaisseurs d'éprouvettes choisies dans notre étude.

En ce qui concerne la réponse mécanique des éprouvettes minces, l'amincissement ne semble pas influencer les mécanismes de déformation. Comme attendu, des différences de comportement mécanique ont été observées pour les différents états métallurgiques traités. Nous pouvons noter une épaisseur d'éprouvette limite en dessous de laquelle la limite élastique et la contrainte à rupture sont affectées. En dessous d'une certaine épaisseur d'éprouvettes, la limite d'élasticité diminue vers les faibles épaisseurs.





## **Annexe 4 : Caractérisation d'un échantillon en MC2 après un maintien sous vide à 950°C et estimation des répercussions sur la réponse en fluage**

L'analyse XPS de la surface du MC2 après évaporation montre également la présence d'aluminium, de chrome et de nickel sous forme oxydée. La constante d'évaporation ainsi mesurée est biaisée aussi bien par le gain de masse lié à l'oxydation mais aussi du recouvrement par l'oxyde. La tension de vapeur de ces oxydes est négligeable devant celle de l'élément métallique. Le rapport atomique de l'aluminium oxydé sur l'aluminium métallique est aux alentours de 4,5 alors que celui du chrome et du nickel avoisine 0,4. La détection XPS est une méthode d'analyse d'extrême surface (~5 nm de profondeur d'analyse). C'est pourquoi la détection des éléments, à la fois sous forme oxydée et métallique, laisse supposer une épaisseur homogène d'oxyde relativement fine (<5 nm), une couche discontinue d'oxydes ou de l'oxydation interne. Des décapages ioniques successifs (10s, 210s, 410s, 610s, 1410s) montrent que le rapport pour l'aluminium évolue entre 4,5 et 3,1 et présente une légère décroissance dans le temps. Ces temps sont relativement longs pour l'abrasion ionique d'une couche de 5 nm d'épaisseur, même d'alumine. L'ordre de grandeur de vitesse d'abrasion dans ces conditions d'abrasion ionique est d'environ 0,1 nm.s<sup>-1</sup>. C'est pourquoi nous pouvons écarter l'hypothèse de couches continues d'oxydes. Via les compositions atomiques des éléments, la masse molaire, et la masse volumique, nous avons pu estimer la proportion surfacique des différents oxydes et de métal nu pour les différents temps d'abrasion. L'aluminium étant fortement  $\gamma'$ -gène et le chrome  $\gamma$ -gène, le réseau  $\gamma/\gamma'$  peut être à l'origine de cette croissance duplex. Il y a donc compétition entre oxydation et volatilisation.

$$f_{Al_2O_3} = \frac{x_{Al_{ox}} \cdot (M_{Al} + 1,5 \cdot M_O)}{\rho_{Al_{ox}}} \left/ \left( \frac{x_{Al_{ox}} \cdot (M_{Al} + 1,5 \cdot M_O)}{\rho_{Al_2O_3}} + \frac{x_{Cr_{ox}} \cdot (M_{Cr} + 1,5 \cdot M_O)}{\rho_{Cr_2O_3}} + \frac{\sum x_{i_{Met}} \cdot M_i}{\rho_{MC2}} \right) \right.$$

Ce calcul fait l'hypothèse que la poire d'interaction et que le facteur d'intensité d'un élément sont indépendants de la phase analysée (alumine, chromine,  $\gamma_{MC2}$ ,  $\gamma'_{MC2}$ ). La proportion surfacique d'alumine correspond à 37% de la surface après 10s d'abrasion ionique. Cette valeur décroît ensuite légèrement en fonction du temps d'abrasion (33% entre 210s et 610s d'abrasion, 27% après 1410s). La proportion de chromine correspond à 14% de la surface après une abrasion de 10s pour ensuite se stabiliser à 5-6% pour les autres temps d'abrasion. Les cinétiques d'abrasion ioniques sont différentes selon la dureté du matériau. Il est ainsi difficile de conclure sur l'épaisseur d'oxyde et ainsi sur la détermination de la constante d'évaporation (réduction de la surface de métal par recouvrement d'oxyde et gain de masse lié à l'oxydation). Des analyses DRX avec une incidence de 2° et 4° n'ont pas permis l'identification des couches d'alumine et de chromine. Ceci témoigne de la finesse de cette couche d'oxyde.

En se focalisant sur les résultats d'analyse côté éléments métalliques, la composition chimique mesurée par XPS est différente de celle du métal de base malgré l'abrasage ionique (Tableau A4-1). Nous notons une forte concentration du tungstène et du tantale qui peuvent résulter d'une ségrégation de ces éléments à l'état métallique dans les oxydes. Les concentrations de chrome et de molybdène sont inférieures à celles du métal de base. La teneur plus faible en chrome peut s'expliquer par sa sublimation. Malgré la sublimation et l'oxydation clairement identifiées et majoritaires de l'aluminium, nous ne constatons pas de baisse de sa concentration à l'état métallique par rapport à la composition du métal de base. Nous avons préalablement évoqué l'hypothèse d'un recouvrement possible d'alumine et de chromine. Nous nous sommes servis de ces taux de recouvrement (alumine croît sur  $\gamma'$  et chromine sur  $\gamma$ ) et des coefficients de partage dans le MC2 pour recalculer la composition de métal de base à nu. Les comparaisons vont dans le même sens. Bien que le constat soit évident pour le chrome, il nous est difficile de conclure sur l'appauvrissement de l'échantillon en aluminium.

**Tableau A4-1: Comparaison des compositions chimiques obtenues en XPS par rapport à celle du métal de base**

<i>Eléments</i>		<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Ta</i>
Métal de base		66,6	9,3	5,1	1,3	2,6	11,2	1,9	2
Métal recouvert par oxyde		64,2	11,8	5,8	1,5	3,5	9,8	1,9	1,4
Analyses XPS pour les différents temps de décapage ionique	Temps d'abrasion ioniques (s)								
	0	49,6	1,3	7,7	2,1	7,7	21,6	-	9,9
	10	67,9	2,6	4,8	1,4	5,4	11,3	-	6,6
	210	59,8	1,7	4,3	0,6	11	10,6	-	12,1
	410	60,9	1,6	5,4	0,5	11, 2	8,9	-	11,5
	610	59,5	1,7	5,6	0,4	11, 4	10,2	-	11,2
	1410	58,2	2,3	5,8	0,7	13	8,9	-	11,1

Du fait de l'évaporation et de l'oxydation sélective (Al et Cr notamment), une zone affectée chimiquement se forme en extrême surface de l'échantillon. Le chrome et l'aluminium ont des effets opposés sur la microstructure  $\gamma/\gamma'$ . Cependant, nous pouvons dresser les conclusions suivantes :

- L'évaporation de 36 nm d'épaisseur de MC2, à partir de 5,5 cm<sup>2</sup>, suffit à générer un dépôt qui opacifie le tube et empêche de ce fait la mesure de variations dimensionnelles. Cela prend 12h à 950°C, et moins de temps à plus haute température. Cela rend donc les essais de fluage impossible à mettre en œuvre dans ces conditions.
- L'évaporation du MC2 cause une réduction de section d'au maximum 2  $\mu$ m d'épaisseur (1  $\mu$ m de chaque côté) sur une expérience de 320 heures à 950°C, durée maximale d'un essai de fluage à 950°C/240MPa. Si nous partons sur un essai d'une durée de 100h maximum, cela induit une variation d'épaisseur de

0,625  $\mu\text{m}$ . Le facteur d'impact  $k_\varepsilon=1,35$  correspondant donne une épaisseur minimale d'éprouvette de 25  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, l'évaporation du MC2 sous vide est due principalement au départ d'aluminium, du chrome et du nickel en moindre quantité. La perte d'aluminium peut trouver une analogie forte à la croissance de la couche d'alumine. La perte de chrome peut entraîner la formation d'un bandeau monophasé  $\gamma'$  dont nous ignorons les propriétés mécanique.

- Considérons le cas le plus défavorable, c'est-à-dire que la perte de masse d'aluminium engendre une zone de déplétion. En 100 heures à 950°C, on s'attend à une perte maximale de  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ g.cm}^{-2}$  d'Al. La croissance d'1  $\mu\text{m.cm}^{-2}$  d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  correspond à une variation de masse de  $0,187 \mu\text{g.cm}^{-2}$  en oxydation mais à  $0,210 \mu\text{g.cm}^{-2}$  en sublimation d'aluminium. Ainsi, cette déplétion en aluminium correspond à la croissance d'une couche d'alumine de 560nm d'épaisseur. La couche de déplétion à 950°C est 1,5 à 2 fois plus épaisse que l'épaisseur d'oxyde d'après les observations des macro-éprouvettes. C'est pourquoi, l'épaisseur affectée par l'évaporation supposée devrait être comprise entre 0,8 et 1,1  $\mu\text{m}$ . Ceci n'est pas envisageable pour la réalisation des essais sur éprouvettes ultraminces. Le facteur d'impact  $k_\varepsilon=1,35$  corrige donc l'épaisseur minimal d'éprouvette à 90-107  $\mu\text{m}$ .



## **Références bibliographiques :**

- [1] Dryepondt, S., Comportement et endommagement en fluage à haute température de parois minces en superalliage monocristallin MC2 : Effets de l'oxydation et de l'application d'un revêtement MCrAlY. *Thèse de doctorat*, **2004** (INPT) p. 159
- [2] Villemiane, A., Analyse du comportement mécanique d'alliages pour couches de liaison de barrière thermique par microindentation. *Thèse de doctorat*, **2008** (Institut National Polytechnique de Lorraine) p. 314
- [3] Forge Technology, I., Microstructure : Grain size refinement in open die forging of square billet. **2012** (*Source électronique*)
- [4] Bensch, M., Preussner, J., et al., Modelling and analysis of the oxidation influence on creep behaviour of thin-walled structures of the single-crystal nickel-base superalloy René N5 at 980°C. *Acta Mater.* **2010** (58) p. 1607-17
- [5] Bensch, M., Fleischmann, E., et al., Secondary Creep of Thin-Walled Specimens Affected by Oxidation. in *Superalloys 2012*, **2012** (Champion (USA)) p. 387-94
- [6] Brucelle, O., Cloue, J.M., et al., Caractérisation du gradient de propriétés mécaniques dans un produit laminé. in *Matériaux 2002*, **2002** (Tours (France)) p. 4
- [7] Taylor, G.F., A method of drawing metallic filaments and a discussion of their properties and uses. *Phys. Rev.* **1924** (23) p. 655-60
- [8] Brenner, S.S., Tensile Strength of Whiskers. *J. Appl. Phys.* **1956** (27) p. 1484-91
- [9] Gianola, D.S. and Eberl, C., Micro- and nanoscale tensile testing of materials. *JOM* **2009** (61) p. 24-35
- [10] Zhang, G.P., Takashima, K., et al., Fatigue behavior of micro-sized austenitic stainless steel specimens. *Mater. Lett.* **2003** (57) p. 1555-60
- [11] Field, R.D. and Papin, P.A., Location specific in situ TEM straining specimens made using FIB. *Ultramicroscopy* **2004** (102) p. 23-26
- [12] Greer, J.R., Oliver, W.C., et al., Size dependence of mechanical properties of gold at the micron scale in the absence of strain gradients. *Acta Mater.* **2005** (53) p. 1821-30
- [13] Finot, E., Passian, A., et al., Measurement of Mechanical Properties of Cantilever Shaped Materials. *Sensors* **2008** (8) p. 3497-541
- [14] Sharpe, W.N., Yuan, B., et al., A new technique for measuring the mechanical properties of thin films. *J. Microelectromech. S.* **1997** (6) p. 193-99
- [15] Florando, J.N. and Nix, W.D., A microbeam bending method for studying stress-strain relations for metal thin films on silicon substrates. *J. Mech. Phys. Solids* **2005** (53) p. 619-38
- [16] Gravier, S., Coulombier, M., et al., New On-Chip Nanomechanical Testing Laboratory - Applications to Aluminum and Polysilicon Thin Films. *J. Microelectromech. Syst.* **2009** (18) p. 555-69
- [17] Shade, P.A., Small scale mechanical testing techniques and application to evaluate a single crystal nickel superalloy. *Thèse de Doctorat*, **2008** (The Ohio State University) p. 199
- [18] Shade, P.A., Kim, S.L., et al., Stencil mask methodology for the parallelized production of microscale mechanical test samples. *Rev. Sci. Instrum.* **2012** (83) p. 053903-08
- [19] Zupan, M., Hayden, M.J., et al., Development of High-temperature Microsample Testing. *Exp. Mech.* **2001** (41) p. 242-47
- [20] Zupan, M. and Hemker, K.J., High temperature microsample tensile testing of  $\gamma$ -TiAl. *Mater. Sci. Eng. A-Struct* **2001** (319) p. 810-14
- [21] Pan, D., Chen, M.W., et al., Evolution of a diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings during thermal cycling. *Acta Mater.* **2003** (51) p. 2205-17
- [22] Majerus, P., Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY Schichten im Wärmedämmschichtsystem. *Thèse de Doctorat*, **2003** (RWTH Aachen) p. 159

- [23] Passilly, B. and Mévrel, R., Microindentation instrumentée de 20 à 900°C sur matériaux constitutifs de barrières thermiques. *Mater. Tech.* **2005** (93) p. 289-300
- [24] Hüttner, R., Gabel, J., et al., First creep results on thin-walled single-crystal superalloys. *Mat. Sci. Eng. A Struct.* **2009** (510 - 511) p. 307-11
- [25] Zafir, A., Hazari, N., et al., Effect of Cyclic Oxidation Exposure on Tensile Properties of a Pt-Aluminide Bond-Coated Ni-Base Superalloy. *Metall. Mater. Trans. A* **2011** (42) p. 4064-74
- [26] Doner, M. and Heckler, J., Effects of Section Thickness and Orientation on Creep-Rupture Properties of Two Advanced Single Crystal Alloys. *SAE Technical Paper* **1985** p. XXX
- [27] Doner, M. and Heckler, J.A., Identification of Mechanisms Responsible for Degradation in Thin-Wall Stress--Rupture Properties. in *Superalloys 1988*, **1988** (Champion (USA)) p. 653-62
- [28] Wood, M.I., The mechanical properties of coatings and coated systems. *Mater. Sci. Eng. A* **1989** (120 - 121) p. 633-43
- [29] Pandey, M.C. and Taplin, D.M.R., Prediction of rupture lifetime in thin sections of a nickel base superalloy. *Scripta Metall. Mater.* **1994** (31) p. 719-22
- [30] Baldan, A., On the thin-section size dependent creep strength of a single crystal nickel-base superalloy. *J. Mater. Sci.* **1995** (30) p. 6288-98
- [31] Baldan, A., Combined effects of thin-section size, grain size and cavities on the high temperature creep fracture properties of a nickel-base superalloy. *J. Mater. Sci.* **1997** (32) p. 35-45
- [32] Henderson, P.J., Lindblom, J., et al., Creep of a single crystal Ni-base superalloy in thick and thin-section forms in *7th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, **1997** (Irvine (USA)) p. 697-706
- [33] Mälzer, G., Hayes, R.W., et al., Miniature Specimen Assessment of Creep of the Single-Crystal Superalloy LEK 94 in the 1000°C Temperature Range. *Metall. Mater. Trans. A* **2007** (38) p. 314-27
- [34] Cassenti, B. and Staroselsky, A., The effect of thickness on the creep response of thin-wall single crystal components. *Mater. Sci. Eng. A* **2009** (508) p. 183-89
- [35] Brunner, M., Bensch, M., et al., Thickness influence on creep properties for Ni-based superalloy M247LC SX. *Mater. Sci. Eng. A* **2012** (550) p. 254-62
- [36] Srivastava, A., Gopagoni, S., et al., Effect of specimen thickness on the creep response of a single crystal superalloy. *Acta Mater.* **2012** (60) p. 5697-711
- [37] Dryepondt, S., Monceau, D., et al., Static and dynamic aspects of coupling between creep behavior and oxidation on MC2 single crystal superalloy at 1150°C. *Acta Mater.* **2005** (53) p. 4199-209
- [38] Nathal, M.V., MacKay, R.A., et al., Influence of precipitate morphology on intermediate temperature creep properties of a nickel-base superalloy single crystal. *Metall. Mater. Trans. A* **1989** (20) p. 133-41
- [39] Nathal, M.V., Effect of initial g prime size on the elevated temperature creep properties of single crystal nickel base superalloys. *Metall. Mater. Trans. A* **1987** (18) p. 1961-70
- [40] Dryepondt, S., Andrieu, E., et al., Influence of environment on creep properties of MC2 single crystal superalloy at 1150°C. **2004** p. 647-54
- [41] Uchic, M.D., Dimiduk, D.M., et al., Sample dimensions influence strength and crystal plasticity. *Science* **2004** (305) p. 986-89
- [42] Dimiduk, D.M., Uchic, M.D., et al., Size-affected single-slip behavior of pure nickel microcrystals. *Acta Mater.* **2005** (53) p. 4065-77
- [43] Soler, R., Molina-Aldareguia, J.M., et al., Micropillar compression of LiF [111] single crystals: Effect of size, ion irradiation and misorientation. *Int. J. Plasticity* **2012** (36) p. 50-63
- [44] Korte, S. and Clegg, W.J., Micropillar compression of ceramics at elevated temperatures. *Scripta Mater.* **2009** (60) p. 807-10

- [45] Schaeffer, R., High Temperature Nanoindentation and Micropillar Compression as Methods for Studying the Deformation Behaviour of Hard Coatings. **2011** (*Source électronique*)
- [46] Durst, K. and Göken, M., Micromechanical characterisation of the influence of rhenium on the mechanical properties in nickel-base superalloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2004** (387 - 389) p. 312-16
- [47] Arnoux, M., Etude du comportement en fluage à haute température du superalliage monocristallin à base de nickel MCNG : Effet d'une surchauffe. *Thèse de doctorat*, **2009** (ENSMA) p. 233
- [48] Milhet, X., Cormier, J., et al., On the influence of the dendritic structure on the creep behavior of a Re containing superalloy at high temperature/low stress. in *Creep 2012*, **2012** (Kyoto (Jap)) p. XXXX
- [49] Rico, A., Gómez-García, J., et al., Mechanical properties of thermal barrier coatings after isothermal oxidation: Depth sensing indentation analysis. *Surf. Coat. Tech.* **2009** (203) p. 2307-14
- [50] Passilly, B., Kanoute, P., et al., High temperature instrumented microindentation : applications to thermal barrier coating constituent materials. *Phi. Mag. A* **2006** (86) p. 5739-52
- [51] Espinosa, H.D., Prorok, B.C., et al., A methodology for determining mechanical properties of freestanding thin films and MEMS materials. *J. Mech. Phys. Solids* **2003** (51) p. 47-67
- [52] Eberl, C., Gianola, D.S., et al., Mechanical Characterization of Coatings Using Microbeam Bending and Digital Image Correlation Techniques. *Exp. Mech.* **2010** (50) p. 85-97
- [53] Schwaiger, R. and Kraft, O., High cycle fatigue of thin silver films investigated by dynamic microbeam deflection. *Scripta Mater.* **1999** (41) p. 823-29
- [54] Armstrong, D.E.J., Rogers, M.E., et al., Micromechanical testing of stress corrosion cracking of individual grain boundaries. *Scripta Mater.* **2009** (61) p. 741-43
- [55] Orso, S., Wegst, U.G.K., et al., The elastic modulus of spruce wood cell wall material measured by an in situ bending technique. *J. Mater. Sci.* **2006** (41) p. 5122-26
- [56] Gupta, A., Denton, J.P., et al., Novel fabrication method for surface micromachined thin single-crystal silicon cantilever beams. *J. Microelectromech. S.* **2003** (12) p. 185-92
- [57] Eskner, M. and Sandstr, R., Measurement of the ductile-to-brittle transition temperature in a nickel aluminide coating by a miniaturised disc bending test technique. *Surf. Coat. Tech.* **2003** (165) p. 71-80
- [58] Joshi, S., Eberl, C., et al., On the Occurrence of Portevin–Le Châtelier Instabilities in Ultrafine-Grained 5083 Aluminum Alloys. *Exp. Mech.* **2009** (49) p. 207-18
- [59] LaVan, D. and Sharpe, W.N., Tensile testing of microsamples. *Exp. Mech.* **1999** (39) p. 210-16
- [60] Sharpe, W.N., Turner, K., et al., Tensile testing of polysilicon. *Exp. Mech.* **1999** (39) p. 162-70
- [61] Agnew, S.R., Elliott, B.R., et al., Microstructure and mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Mater. Sci. Eng. A* **2000** (285) p. 391-96
- [62] Legros, M., Elliott, B.R., et al., Microsample tensile testing of nanocrystalline metals. *Philos. Mag. A* **2000** (80) p. 1017-26
- [63] Sharpe, W.N., Jackson, K.M., et al., Effect of specimen size on Young's modulus and fracture strength of polysilicon. *J. Microelectromech. S.* **2001** (10) p. 317-26
- [64] Sharpe, W.N. and Bagdahn, J., Fatigue testing of polysilicon - a review. *Mech. Mater.* **2004** (36) p. 3-11
- [65] Jain, P., Raj, S.V., et al., Characterization of NiCrAlY coatings for a high strength, high conductivity GRCo-84 copper alloy. *Acta Mater.* **2007** (55) p. 5103-13
- [66] Haj-Taieb, M., Haseeb, A., et al., Thermal stability of electrodeposited LIGA Ni–W alloys for high temperature MEMS applications. *Microsyst. Technol.* **2008** (14) p. 1531-36



- [67] Hommel, M., Kraft, O., et al., A new method to study cyclic deformation of thin films in tension and compression. *J. Mater. Res.* **1999** (14) p. 2373-76
- [68] Hemker, K.J. and Sharpe, W.N., Microscale Characterization of Mechanical Properties. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2007** (37) p. 93-126
- [69] Haque, M.A. and Saif, M.T.A., Application of MEMS force sensors for in situ mechanical characterization of nano-scale thin films in SEM and TEM. *Sensor. Actuat. A-Phys.* **2002** (97 - 98) p. 239-45
- [70] Perusin, S., Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques. *Thèse de Doctorat*, **2004** (INP-T) p. 229
- [71] Gaspar, J., Schmidt, M.E., et al., Wafer-Scale Microtensile Testing of Thin Films. *J. Microelectromech. S.* **2009** (18) p. 1062-76
- [72] Kiener, D., Grosinger, W., et al., A further step towards an understanding of size-dependent crystal plasticity: In situ tension experiments of miniaturized single-crystal copper samples. *Acta Mater.* **2008** (56) p. 580-92
- [73] Orso, S., Wegst, U.G.K., et al., Micrometer-scale tensile testing of biological attachment devices. *Adv. Mater.* **2006** (18) p. 874-77
- [74] Renault, P.O., Villain, P., et al., Damage mode tensile testing of thin gold films on polyimide substrates by X-ray diffraction and atomic force microscopy. *Thin Solid Films* **2003** (424) p. 267-73
- [75] Oh, C.S. and Sharpe, W.N., Techniques for measuring thermal expansion and creep of polysilicon. *Sensor. Actuat. A-Phys.* **2004** (112) p. 66-73
- [76] Lewis, A.C., Van Heerden, D., et al., Creep deformation mechanisms in fine-grained niobium. *Acta Mater.* **2008** (56) p. 3044-52
- [77] Couret, A., Crestou, J., et al., In-Situ Deformation in Tem - Recent Developments. *Microsc. Microanal. M.* **1993** (4) p. 153-70
- [78] Coujou, A. and Clément, N., Mobilité des défauts à différentes températures dans les superalliages base Nickel. *J. Phys. IV France* **1996** (06) p. 89-96
- [79] Benyoucef, M., Coujou, A., et al., In situ deformation experiments on a  $\gamma/\gamma'$  superalloy - Strengthening mechanisms. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **1997** (234) p. 692-94
- [80] Zafir, A., Chatterjee, D., et al., Effect of Strain Rate on Ductile-to-Brittle Transition Temperature of a Free-Standing Pt-Aluminide Bond Coat. *Metall. Mater. Trans. A* **2011** (42) p. 1431-34
- [81] Cros, B., Nounah, H., et al., Qualitative characterization of variation in elastic properties of solid solutions by acoustic microscopy. *Thin Solid Films* **1997** (301) p. 134-41
- [82] Bazant, Z.P., Size effect on structural strength : a review. *Arch. Appl. Mech.* **1999** (69) p. 703-25
- [83] Zhu, T.T., Bushby, A.J., et al., Materials mechanical size effects: a review. *Mater. Technol.* **2008** (23) p. 193-209
- [84] Hall, E.O., The Deformation and Ageing of Mild Steel - 3 - Discussion of Results. *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* **1951** (64) p. 747-53
- [85] Petch, N.J., The Cleavage Strength of Polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* **1953** (174) p. 25-28
- [86] Armstrong, R.W., The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials. *Metall. Mater. Trans. B* **1970** (1) p. 1169-76
- [87] Keller, C., Etude expérimentale des transitions volume/surface des propriétés mécaniques du nickel polycristallin de haute pureté. *Thèse de doctorat*, **2009** (Université de Caen) p. 190
- [88] Keller, C., Hug, E., et al., TEM study of dislocation patterns in near-surface and core regions of deformed nickel polycrystals with few grains across the cross section. *Mech. Mater.* **2010** (42) p. 44-54

- [89] Fourie, J.T., The flow stress gradient between the surface and centre of deformed copper single crystals. *Philos. Mag.* **1968** (17) p. 735-56
- [90] Fourie, J.T., Sub-surface dislocation structure of deformed copper. *Philos. Mag.* **1970** (21) p. 977-85
- [91] Fourie, J.T. and Dent, N.C.G., The soft surface effect in deformed  $\alpha$ -phase Cu-5.8 AT.% Al. *Acta Metall. Mater.* **1972** (20) p. 1291-96
- [92] Mughrabi, H., Investigations of Plastically Deformed Copper Single Crystals in the Stress-Applied State. I. A Study of the Dislocation Behaviour in the Surface Region and in the Bulk. *Phys. Status Solidi B* **1970** (39) p. 317-27
- [93] Mughrabi, H., Some consequences of surface and size effects in plastically deformed copper single crystals. *Phys. Status Solidi B* **1971** (44) p. 391-402
- [94] Fourie, J.T., Soft Surface Effect in Copper Single Crystals Oriented for Multiple Glide and in Polycrystalline Copper. in *Strength of Metals and Alloys*, **1985** (Montreal (Can)) p. 99-104
- [95] Thompson, A.W., Use of Nonpolycrystal Specimens in Mechanical-Behavior Tests. *Scripta Metall.* **1974** (8) p. 145-47
- [96] Hansen, N., The effect of grain size and strain on the tensile flow stress of aluminium at room temperature. *Acta Metall. Mater.* **1977** (25) p. 863-69
- [97] Miyazaki, S., Shibata, K., et al., Effect of specimen thickness on mechanical properties of polycrystalline aggregates with various grain sizes. *Acta Metall. Mater.* **1979** (27) p. 855-62
- [98] Kals, T.A. and Eckstein, R., Miniaturization in sheet metal working. *J. Mater. Process. Tech.* **2000** (103) p. 95-101
- [99] Simons, G., Weippert, C., et al., Size effects in tensile testing of thin cold rolled and annealed Cu foils. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **2006** (416) p. 290-99
- [100] Quilici, S., Forest, S., et al., On size effects in torsion of multi- and polycrystalline specimens. *J. Phys. IV* **1998** (8) p. 325-32
- [101] Barbe, F., Decker, L., et al., Intergranular and intragranular behavior of polycrystalline aggregates. Part 1: F.E. model. *Int. J. Plasticity* **2001** (17) p. 513-36
- [102] Barbe, F., Forest, S., et al., Intergranular and intragranular behavior of polycrystalline aggregates. Part 2: Results. *Int. J. Plasticity* **2001** (17) p. 537-63
- [103] Hurtado, D.E. and Ortiz, M., Surface effects and the size-dependent hardening and strengthening of nickel micropillars. *J. Mech. Phys. Solids* **2012** (60) p. 1432-46
- [104] Armstrong, R.W., On size effects in polycrystal plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* **1961** (9) p. 196-99
- [105] Engel, U. and Eckstein, R., Microforming - from basic research to its realization. *J. Mater. Process. Tech.* **2002** (125) p. 35-44
- [106] Michel, J.F. and Picart, P., Size effects on the constitutive behaviour for brass in sheet metal forming. *J. Mater. Process. Tech.* **2003** (141) p. 439-46
- [107] Keller, C., Hug, E., et al., Microstructural size effects on mechanical properties of high purity nickel. *Int. J. Plasticity* **2011** (27) p. 635-54
- [108] Frank, F.C. and Van der Merwe, J.H., One-Dimensional Dislocations. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth. *Proc. R. Soc. London* **1949** (198) p. 216-25
- [109] Ayas, C., Deshpande, V.S., et al., Tensile response of passivated films with climb-assisted dislocation glide. *J. Mech. Phys. Solids* **2012** (60) p. 1626-43
- [110] Xiang, Y. and Vlassak, J.J., Bauschinger and size effects in thin-film plasticity. *Acta Mater.* **2006** (54) p. 5449-60
- [111] Danas, K., Deshpande, V.S., et al., Compliant interfaces: A mechanism for relaxation of dislocation pile-ups in a sheared single crystal. *Int. J. Plasticity* **2010** (26) p. 1792-805

- [112] Hommel, M. and Kraft, O., Deformation behavior of thin copper films on deformable substrates. *Acta Mater.* **2001** (49) p. 3935-47
- [113] Mesarovic, S.D. and Baskaran, R., Interfaces in Size-Dependent Crystal Plasticity. in *3rd International Conference on Heterogeneous Material Mechanics*, **2011** (Shanghai (China)) p. 723-29
- [114] Chokshi, A.H., Rosen, A., et al., On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. *Scripta Metall.* **1989** (23) p. 1679-84
- [115] Fougere, G.E., Weertman, J.R., et al., Grain-size dependent hardening and softening of nanocrystalline Cu and Pd. *Scripta Mater. Metall.* **1992** (26) p. 1879-83
- [116] Meyers, M.A., Mishra, A., et al., Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.* **2006** (51) p. 427-556
- [117] Gianola, D.S., Warner, D.H., et al., Increased strain rate sensitivity due to stress-coupled grain growth in nanocrystalline Al. *Scripta Mater.* **2006** (55) p. 649-52
- [118] Legros, M., Gianola, D.S., et al., In situ TEM observations of fast grain-boundary motion in stressed nanocrystalline aluminum films. *Acta Mater.* **2008** (56) p. 3380-93
- [119] Gianola, D.S., Mendis, B.G., et al., Grain-size stabilization by impurities and effect on stress-coupled grain growth in nanocrystalline Al thin films. *Mat. Sci. Eng. A-Struct* **2008** (483-484) p. 637-40
- [120] Sharon, J.A., Su, P.C., et al., Stress-driven grain growth in nanocrystalline Pt thin films. *Scripta Mater.* **2011** (64) p. 25-28
- [121] Choi, H.J., Lee, S.W., et al., Positive Deviation from a Hall-Petch Relation in Nanocrystalline Aluminum. *Mater. Trans.* **2009** (50) p. 640-43
- [122] Wang, Y.M., Wang, K., et al., Microsample tensile testing of nanocrystalline copper. *Scripta Mater.* **2003** (48) p. 1581-86
- [123] Tang, F., Gianola, D.S., et al., Observations of grain boundary impurities in nanocrystalline Al and their influence on microstructural stability and mechanical behaviour. *Acta Mater.* **2012** (60) p. 1038-47
- [124] Hutchinson, J.W., Plasticity at the micron scale. *Int. J. Solides Struct.* **2000** (37) p. 225-38
- [125] Maass, R., Van Petegem, S., et al., Smaller is stronger: The effect of strain hardening. *Acta Mater.* **2009** (57) p. 5996-6005
- [126] Griffith, A.A., The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Philos. Trans. R. Soc. LONDON* **1921** (221) p. 163-98
- [127] Peirce, F.T., Tensile Tests for Cotton Yarns V, 'the Weakest Link' Theorems on Strength of Long and Composite Specimens. *J. Text. I.* **1926** p. 355-68
- [128] Weibull, W., The phenomenon of rupture in solids. **1939** (*Generalstabens Litografiska Anstalts Förlag*) p. 55
- [129] Kachanov, L.M., Rupture time under creep conditions. *Int. J. Fract.* **1999** (97) p. 11-18
- [130] Kachanov, L.M., On creep rupture time. *Izv. A.N. SSSR, Otd. Tekhn. Nauk., Mekh. Mashinostr.* **1958** (8) p. 26-31
- [131] Rabotnov, Y.N., Creep problems in structural members. **1969** (*North-Holland Pub. Co.*) p. 822
- [132] Greer, J.R. and Nix, W.D., Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation. *Phys. Rev. B* **2006** (73) p. 2454101-06
- [133] Nix, W.D., Greer, J.R., et al., Deformation at the nanometer and micrometer length scales: Effects of strain gradients and dislocation starvation. *Thin Solid Films* **2007** (515) p. 3152-57
- [134] Monceau, D., Oxydation (et corrosion) à haute température : Réactions interfaciales et injection de lacunes. **2007**
- [135] Wagner, C., Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. *Z. Physik Chem.* **1933** (B21) p. 25-41

- [136] Dunnington, B.W., Beck, F.W., et al., The mechanism of scale formation on iron at high temperature. *Corrosion* **1952** (8) p. 13
- [137] Engell, H.J. and Wever, F., Some basics problems of the formation and adherence of scale on iron. *Acta Metall. Mater.* **1957** (5) p. 695-702
- [138] Bruce, D. and Hancock, P., Influence of specimen geometry on the growth and mechanical stability of surface oxides formed on iron and steel in the temperature range 570-800°C. *J. Iron Steel I.* **1970** p. 1021-24
- [139] Deacon, C., Loretto, M.H., et al., Behaviour of vacancies during oxidation. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **1985** (1) p. 344-50
- [140] Germidis, A., Comportement thermomécanique de structures alvéolaires pour pots catalytiques. *Thèse de Doctorat*, **1996** (ENSMP) p. 379
- [141] Rivoaland, L., Etude de la ségrégation du soufre à l'interface aluminure de nickel pour applications barrières thermiques. *Thèse de Doctorat*, **2001** (Université de Paris VI) p. 176
- [142] Pieraggi, B. and Rapp, R.A., Stress Generation and Vacancy Annihilation During Scale Growth Limited by Cation-Vacancy Diffusion. *Acta. Metall.* **1988** (36) p. 1281-89
- [143] Pieraggi, B. and Rapp, R.A., Chromia Scale Growth in Alloy Oxidation and the Reactive Element Effect. *J. Electrochem. Soc.* **1993** (140) p. 2844-50
- [144] Pieraggi, B., Rapp, R.A., et al., Role of interface structure and interfacial defects in oxide scale growth. *Oxid. Met.* **1995** (44) p. 63-79
- [145] Hales, R. and Hill, A.C., The role of metal lattice vacancies in the high temperature oxidation of nickel. *Corros. Sci.* **1972** (12) p. 843-53
- [146] Hancock, P., Influence of vacancies produced by oxidation on the mechanical properties of nickel and nickel-chromium alloys. in *Vacancies '76 : Point defect behaviour and diffusional processes*, **1976** (Bristol (Angleterre)) p. 215-22
- [147] Hancock, P., Influence of surface scales on the mechanical properties of metals. in *Vacancies '76 : Point defect behaviour and diffusional processes*, **1976** (Bristol (Angleterre)) p. 41-45
- [148] Evans, H.E., Stress Effects in High Temperature Oxidation of Metals. *Int. Mater. Rev.* **1995** (40) p. 1-40
- [149] Perusin, S., Viguier, B., et al., Injection of vacancies at metal grain boundaries during the oxidation of nickel. *Acta Mater.* **2004** (52) p. 5375-80
- [150] Lavaste, V., Besson, J., et al., Elastic and Creep-Properties of Alumina-Based Single Fibers. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995** (78) p. 3081-87
- [151] Deléglise, F., Berger, M.H., et al., Microstructural evolution under load and high temperature deformation mechanisms of a mullite/alumina fibre. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002** (22) p. 1501-12
- [152] Schutze, M., Plasticity of Protective Oxide Scales. *Mater. Sci. Technol.* **1990** (6) p. 32-38
- [153] Schutze, M., Assessment of the Limits to the Protective Effect of Oxide Scales in High-Temperature Technology, Set by Deformation of the Substrate Material. *Int. J. Pres. Ves. Pip.* **1991** (47) p. 293-315
- [154] Poirier, J.P., Plasticité à haute température des solides cristallins. **1976** (Eyrolles) p. 320
- [155] Campbell, C.E., Boettinger, W.J., et al., Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys. *Acta Mater.* **2002** (50) p. 775-92
- [156] Boettinger, W.J., Thermodynamics and Phase Diagrams. **2001** (Elsevier) p. 9170-74
- [157] Saunders, N., Fahrman, M., et al., The application of CALPHAD calculations to Ni-based superalloys. in *Superalloys 2000*, **2000** (Champion (USA)) p. 803-11
- [158] Baufeld, B., Bartsch, M., et al., Microstructural changes as postmortem temperature indicator in Ni-Co-Cr-Al-Y oxidation protection coatings. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2004** (384) p. 162-71

- [159] Nijdam, T.J. and Sloof, W.G., Microstructural evolution of a MCrAlY coating upon isothermal annealing. *Mater. Charact.* **2008** (59) p. 1697–704
- [160] Nijdam, T.J. and Sloof, W.G., Modelling of composition and phase changes in multiphase alloys due to growth of an oxide layer. *Acta Mater.* **2008** (56) p. 4972-83
- [161] Karunaratne, M.S.A., Di, M., I., et al., Modeling of Microstructural Evolution in an MCrAlY Overlay Coating on Different Superalloy Substrates. *Metall. Mater. Trans. A* **2012** (43) p. 774-88
- [162] Chen, L.Q., Phase-field models for microstructure evolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2002** (32) p. 113-40
- [163] Wu, K., Chang, Y.A., et al., Simulating interdiffusion microstructures in Ni-Al-Cr diffusion couples: a phase field approach coupled with CALPHAD database. *Scripta Mater.* **2004** (50) p. 1145-50
- [164] Moelans, N., Blanpain, B., et al., An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution. *Calphad* **2008** (32) p. 268-94
- [165] Torquato, S., Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties. **2001** (Springer) p. 705
- [166] Birman, V. and Byrd, L.W., Modeling and Analysis of Functionally Graded Materials and Structures. *Appl. Mech. Rev.* **2007** (60) p. 195-216
- [167] Maxwell, J.C., A treatise on electricity and magnetism. **1873** (Oxford, Clarendon Press) p. 500
- [168] Rayleigh, L., XIX. On the instability of cylindrical fluid surfaces. *Philos. Mag.* **1892** (34) p. 177-80
- [169] Voigt, W., Theoretische Studien über die Elasticitätsverhältnisse der Krystalle. *Abh. Kön. Wiss. Gottingen* **1887** (34) p. 53-100
- [170] Reuss, A., Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *J. Appl. Math. Mech* **1929** (9) p. 49-58
- [171] Hashin, Z. and Shtrikman, S., A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *J. Mech. Phys. Solids* **1963** (11) p. 127-40
- [172] Hashin, Z., On elastic behaviour of fibre reinforced materials of arbitrary transverse phase geometry. *J. Mech. Phys. Solids* **1965** (13) p. 119-34
- [173] Hashin, Z., The elastic moduli of heterogeneous materials : Technical Report No. 9. **1962** (Harvard University : Office of naval research) p. 69
- [174] Hill, R., A Self-Consistent Mechanics of Composite Materials. *J. Mech. Phys. Solids* **1965** (13) p. 213-22
- [175] Eshelby, J.D., The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proc. R. Soc. London A* **1957** (241) p. 376-96
- [176] Mori, T. and Tanaka, K., Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metall. Mater.* **1973** (21) p. 571-74
- [177] Huang, Z.M., A bridging model prediction of the ultimate strength of composite laminates subjected to biaxial loads. *Compos. Sci. Technol.* **2004** (64) p. 395-448
- [178] Weissenbek, E., Pettermann, H.E., et al., Elasto-plastic deformation of compositionally graded metal-ceramic composites. *Acta Mater.* **1997** (45) p. 3401-17
- [179] le Graverend, J.B., Cormier, J., et al., Numerical simulation of  $\gamma/\gamma'$  microstructural evolutions induced by TCP-phase in the MC2 nickel base single crystal superalloy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2010** (528) p. 2620-34
- [180] Le Graverend, J.B., Cormier, J., et al., Microstructural Parameters Controlling High-Temperature Creep Life of the Nickel-Base Single-Crystal Superalloy MC2. *Metall. Mater. Trans. A* **2012** (43) p. 3988-97

- [181] Caron, P., Khan, T., et al., Development of a new nickel-based single crystal turbine blade alloy for very high temperatures. in *Euromat' 89, European Conference on Advanced Materials and Processes*, **1989** (Aachen (Germany)) p. 333-38
- [182] Caron, P. and Khan, T., Stabilité structurale du superalliage monocristallin MC2. in *Colloque national superalliages monocristallins*, **1990** (Nancy (France)) p. 17-26
- [183] Grünling, H.W., Ilschner, B., et al., Interaction between creep deformation and hot gas corrosion. in *Behavior of high temperature alloys in aggressive environments*, **1979** (Petten (Netherlands)) p. 869-93
- [184] Veys, J.M., Contribution à l'étude de l'influence des revêtements protecteurs sur les propriétés mécaniques des superalliages pour aubes CMSX2 et COTAC784. *Thèse de Doctorat*, **1987** (Université de Poitiers) p. 219
- [185] Roy, N. and Ghosh, R.N., Modelling effects of specimen size and shape on creep of metals and alloys. *Scripta Mater.* **1997** (36) p. 1367-72
- [186] Meetham, G.W., Use of protective coatings in aero gas turbine engines. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **1986** (2) p. 290-94
- [187] Strang, A. and Lang, E., Effect of coatings on the mechanical properties of superalloys. in *High Temperature Alloys for Gas Turbines*, **1982** (Dordrecht (Netherlands)) p. 469-506
- [188] Czech, N., Eßer, W., et al., Effect of environment on mechanical properties of coated superalloys and gas turbine blades. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **1986** (2) p. 244-49
- [189] Mevrel, R. and Veys, J.M., Effect of protective coatings on mechanical properties of superalloys. in *68th Meeting of the structures and materials panel of AGARD*, **1989** (Ottawa (Canada)) p. 1-9
- [190] Boudot, A., Propriétés des revêtements de protection haute température pour pales de turbine haute pression. *Thèse de Doctorat*, **1999** (INP-Toulouse) p. 145
- [191] Grünling, H.W., Schneider, K., et al., Mechanical Properties of coated systems. *Mater. Sci. Eng.* **1987** (88) p. 177-89
- [192] Vialas, N., Etude de la détérioration par oxydation haute température et interdiffusion de systèmes revêtements/superalliage à base de nickel. Prévision de durée de vie. *Thèse de Doctorat*, **2004** (INP-Toulouse) p. 212
- [193] Raffaitin, A., Influence du cyclage thermique sur les comportements en oxydation/corrosion et en fluage de systèmes MCrAlY/superalliage à base de nickel. *Thèse de Doctorat*, **2007** (INP-Toulouse) p. 195
- [194] Chevenard, P., Traitement thermique des ferronickels complexes à deux constituants. *C.R. Ac Sci.* **1929** (189) p. 846-49
- [195] Versnyder, F.I. and Shank, M.E., The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification. *Mater. Sci. Eng.* **1970** (6) p. 213-47
- [196] Gell, M., Duhl, D.N., et al., The development of single crystal superalloy turbine blades. in *Superalloys 1980*, **1980** (Champion (USA)) p. 205-14
- [197] Meetham, G.W., Driver, D., et al., Development of gas turbine materials. **1981** (John Wiley and Sons) p. 317
- [198] Caron, P. and Khan, T., Improvement of Creep Strength in a Nickel-Base Single-Crystal Super-Alloy by Heat-Treatment. *Mater. Sci. Eng.* **1983** (61) p. 173-84
- [199] Sims, C.T., A history of superalloy metallurgy for superalloy metallurgists. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 399-419
- [200] Reed, R.C., The Superalloys: Fundamentals and Applications. **2006** (Cambridge University Press) p. 390
- [201] Caron, P. and Khan, T., Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications. *Aerosp. Sci. Technol.* **1999** (3) p. 513-23

- [202] Caron, P., Le développement des compositions pour superalliages monocristallins. in *Colloque National Superalliage Monocristallin*, **1995** (Seilh (France)) p. 65-76
- [203] Pollock, T. and Tin, S., Nickel-based superalloys for advanced turbine engines : Chemistry, microstructure, and properties. *J. Propul. Power* **2006** (22) p. 361-74
- [204] Caron, P., Raffestin, J.L., et al., Superalliage monocristallin à base de nickel à haut solvus  $\gamma'$ . **2000** (EP0971041 (A1)) p. 25
- [205] Caron, P. and Khan, T., Design of Superalloys for Single Crystal Blade Applications. in *Materials Design Approaches and Experiences*, **2001** (Warrendale (USA)) p. 1-14
- [206] Caron, P. and Lavigne, O., Recent Studies at Onera on Superalloys for Single Crystal Turbine Blades. **2011** (ONERA) p. 14
- [207] Durand-Charre, M., The microstructure of superalloys. **1997** (Gordon and Breach Science Publishers) p. 124
- [208] Cormier, J., Comportement en fluage anisotherme en haute et très haute température du superalliage monocristallin MC2. *Thèse de Doctorat*, **2006** (Université de Poitiers) p. 219
- [209] Tschopp, M.A., Groeber, M.A., et al., Automated extraction of symmetric microstructure features in serial sectioning images. *Mater. Charac.* **2011** (61) p. 1406-17
- [210] Madison, J., Spowart, J., et al., Modeling fluid flow in three-dimensional single crystal dendritic structures. *Acta Mater.* **2010** (58) p. 2864-75
- [211] Grosdidier, T., Hazotte, A., et al., About chemical heterogeneities and  $\gamma'$  precipitate behaviour in single crystal nickel base superalloy. in *High Temperature Materials for Power Engineering 1990*, **1990** (Dordrecht (Netherlands)) p. 1271-80
- [212] Caron, P., Escalé, A., et al., Development of a new high strength corrosion resistant single crystal superalloys for industrial gas turbine applications. in *5th International Charles Parsons Turbine Conference : Advanced Materials for 21st Century Turbines and Power Plant*, **2000** (Cambridge (UK)) p. 847-64
- [213] Karunaratne, M.S.A., Cox, D.C., et al., Modelling of the Microsegregation in CMSX-4 Superalloy and Its Homogenisation During Heat Treatment. in *Superalloys 2000*, **2000** (Champion (USA)) p. 263-72
- [214] Semiatin, S.L., Kramb, R.C., et al., Analysis of the homogenization of a nickel-base superalloy. *Scripta Mater.* **2004** (51) p. 491-95
- [215] Hazotte, A., Grosdidier, T., et al.,  $\gamma'$  Precipitate splitting in nickel-based superalloys: A 3-D finite element analysis. *Scripta Mater.* **1996** (34) p. 601-08
- [216] Lacaze, J. and Hazotte, A., Directionally Solidified Materials: Nickel-base Superalloys for Gas Turbines. *Texture. Microstruct.* **1990** (13) p. 1-14
- [217] Caron, P., A propos des superalliages à base de Nickel. *Habilitation à Diriger des Recherches*, **2005** (Université Paris-Sud XI) p. 94
- [218] Duval, S., Chambrelaud, S., et al., Phase composition and chemical order in the single crystal nickel base superalloy MC2. *Acta Metall. Mater.* **1994** (42) p. 185-94
- [219] Fredholm, A., Monocristaux d'alliages base nickel, relation entre composition, microstructure et comportement en fluage à haute température. *Thèse de Doctorat*, **1987** (ENSMP) p. 268
- [220] Caron, P., High  $\gamma'$  Solvus New Generation Nickel-Based Superalloys for Single Crystal Turbine Blade Applications. in *Superalloys 2000*, **2000** (Champion (USA)) p. 737-46
- [221] Watanabe, R., Chiba, Y., et al., Alloy Design of Solid-Solution Strengthened Nickel-Base Superalloy. *T. Iron Steel. I. Jpn.* **1975** (15) p. 489-89
- [222] Fredholm, A. and Strudel, J.L., On the creep resistance of some nickel base single crystals. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 211-20

- [223] Morrow, H., Sponseller, D., et al., The effects of molybdenum and aluminum on the thermal expansion coefficients of nickel-base alloys. *Metall. Mater. Trans. A* **1975** (6) p. 477-85
- [224] Nathal, M.V., Mackay, R.A., et al., Temperature dependence of  $\gamma/\gamma'$  lattice mismatch in Nickel-base superalloys. *Mater. Sci. Eng.* **1985** (75) p. 195-205
- [225] Bruckner, U., Epishin, A., et al., Local X-ray diffraction analysis of the structure of dendrites in single-crystal nickel-base superalloys. *Acta Mater.* **1997** (45) p. 5223-31
- [226] Bruckner, U., Epishin, A., et al., Determination of the sign of the  $\gamma/\gamma'$ -misfit in nickel-base superalloys by use of spectral impure Cu(Cr) radiation. *Scripta Mater.* **1997** (36) p. 1279-82
- [227] Link, T., Epishin, A., et al., Increase of misfit during creep of superalloys and its correlation with deformation. *Acta Mater.* **2000** (48) p. 1981-94
- [228] Royer, A., Jacques, A., et al., The evolution of the lattice parameter mismatch of nickel based superalloy: an in situ study during creep deformation. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2001** (319-321) p. 800-04
- [229] Protasova, N., Svetlov, I., et al., Lattice-parameter misfits between the  $\gamma$  and  $\gamma'$  phases in single crystals of nickel superalloys. *Phys. Met. Metallogr.* **2008** (106) p. 495-502
- [230] Royer, A., Bastie, P., et al., High energy x-ray diffraction measurement of the superstructure reflection (100) for a creep deformed AM1 single crystal superalloy specimen. *Scripta Mater.* **1997** (37) p. 1199-205
- [231] Royer, A., Bastie, P., et al., In situ determination of  $\gamma'$  phase volume fraction and of relations between lattice parameters and precipitate morphology in Ni-based single crystal superalloy. *Acta Mater.* **1998** (46) p. 5357-68
- [232] Bruno, G., Schumacher, G., et al., Measurement of the lattice misfit of the nickel-base superalloy SC16 by high-energy synchrotron radiation. *Metall. Mater. Trans. A* **2003** (34) p. 193-97
- [233] Biermann, H., Ungar, T., et al., Microbeam synchrotron radiation diffraction study of local strains in a monocrystalline nickel-base turbine blade. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2004** (387-389) p. 918-22
- [234] Diologent, F., Caron, P., et al., Temperature dependence of lattice mismatch and  $\gamma'$  volume fraction of a fourth-generation monocrystalline nickel-based superalloy. *Int. J. Mater. Res.* **2006** (97) p. 1136-22
- [235] Dirand, L., Fluage à haute température d'un superalliage monocristallin : expérimentation in situ en rayonnement synchrotron. *Thèse de Doctorat*, **2011** (INP-Lorraine) p. 247
- [236] Volkl, R., Glatzel, U., et al., Measurement of the lattice misfit in the single crystal nickel based superalloys CMSX-4, SRR99 and SC16 by convergent beam electron diffraction. *Acta Mater.* **1998** (46) p. 4395-404
- [237] Lasalmonie, A. and Strudel, J.L., Interfacial dislocation networks around  $\gamma'$  precipitates in nickel-base alloys. *Philos. Mag.* **1975** (32) p. 937-49
- [238] Link, T., Epishin, A., et al.,  $\langle 100 \rangle$  Dislocations in nickel-base superalloys: Formation and role in creep deformation. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2005** (405) p. 254-65
- [239] Thirumalai, A., Akhtar, A., et al., Extent of back diffusion during solidification of experimental nickel based single crystal superalloy. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **2006** (22) p. 1-13
- [240] Caldwell, E., Fela, F., et al., The segregation of elements in high-refractory-content single-crystal nickel-based superalloys. *JOM* **2004** (56) p. 44-48
- [241] Hussein, N.S., Kumah, D.P., et al., Mapping single-crystal dendritic microstructure and defects in nickel-base superalloys with synchrotron radiation. *Acta Mater.* **2008** (56) p. 4715-23
- [242] Gungor, M., A statistically significant experimental technique for investigating microsegregation in cast alloys. *Metall. Mater. Trans. A* **1989** (20) p. 2529-33
- [243] Ayrault, D., Fluage à haute température de superalliages base nickel monocristallins. *Thèse de Doctorat*, **1989** (ENSMP) p. 198



- [244] Pessah, M., Caron, P., et al., Effect of  $\mu$  phase on the mechanical properties of a nickel-base single crystal superalloy. in *Superalloys 1992*, **1992** (Champion (USA)) p. 567-76
- [245] Amouyal, Y. and Seidman, D.N., The role of hafnium in the formation of misoriented defects in Ni-based superalloys: An atom-probe tomographic study. *Acta Mater.* **2011** (59) p. 3321-33
- [246] Nathal, M.V. and Ebert, L.J., The influence of cobalt, tantalum, and tungsten on the microstructure of single crystal nickel-base superalloys *Metall. Trans. A* **1985** (16) p. 1849-62
- [247] Volkl, R., Feller-Kniepmeier, M., et al., Measurement of the unconstrained misfit in the nickel-base superalloy CMSX-4 with CBED. *Scripta Mater.* **1998** (38) p. 893-900
- [248] Carry, C. and Strudel, J.L., Apparent and effective creep parameters in single crystals of a nickel base superalloy - I Incubation period. *Acta Metall. Mater.* **1977** (25) p. 767-77
- [249] Jena, A.K. and Chaturvedi, M.C., The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys. *J. Mater. Sci.* **1984** (19) p. 3121-39
- [250] Nathal, M.V. and Ebert, L.J., Influence of composition on the microstructure and mechanical properties of a nickel-base superalloy single crystal. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 125-33
- [251] Ford, D.A. and Arthey, R.P., Development of single crystal alloys for specific engine applications. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 115-24
- [252] Meng, Z., Sun, G.G., et al., The strengthening effect of tantalum in nickel-base superalloys. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 563-72
- [253] Khan, T. and Caron, P., The development and characterization of a high performance experimental single crystal superalloy. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 145-55
- [254] Nathal, M.V., Maier, R., et al., The Influence of Cobalt on the Microstructure of the Nickel-Base Superalloy MAR-M247. *Metall. Mater. Trans. A* **1982** (13) p. 1775-83
- [255] Nathal, M.V., Maier, R., et al., The influence of cobalt on the tensile and stress-rupture properties of the nickel-base superalloy mar-m247. *Metall. Mater. Trans. A* **1982** (13) p. 1767-74
- [256] Jung, S.B., Yamane, T., et al., Interdiffusion and its size effect in nickel solid solutions of Ni-Co, Ni-Cr and Ni-Ti systems. *J. Mater. Sci. Lett.* **1992** (11) p. 1333-37
- [257] Komai, N., Watanabe, M., et al., Analytical electron microscopy study of Ni/ Ni-8 mol Ti diffusion couples. *Acta Mater.* **1998** (46) p. 4443-51
- [258] Karunaratne, M.S.A., Carter, P., et al., Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni-Re, Ni-Ta and Ni-W systems between 900 and 1300°C. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **2000** (281) p. 229-33
- [259] Krcmar, M., Fu, C.L., et al., Diffusion rates of 3D transition metal solutes in nickel by first-principles calculations. *Acta Mater.* **2005** (53) p. 2369-76
- [260] Nicholls, J.R., Advances in coating design for high-performance gas turbines. *MRS Bull.* **2003** (28) p. 659-70
- [261] Restall, J.E., Development of coatings for the protection of gas turbine blades against high temperature oxidation and corrosion. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 721-30
- [262] Rhys-Jones, T.N. and Bettridge, D.F., Protective coatings for gas turbine. in *First ASM Europe Technical Conference. Advanced Materials and Processing. Techniques for structural applications*, **1987** (Paris (France)) p. 129-58
- [263] Mevrel, R., State of art on High-Temperature Corrosion-resistant Coatings. *Mater. Sci. Eng.* **1989** (120) p. 13-24
- [264] Goward, G.W., Progress in coating for gas turbine airfoils. *Surf. Coat. Tech.* **1998** (108-109) p. 73-79
- [265] Pomeroy, M.J., Coatings for gas turbine materials and long term stability issues. *Mater. Design* **2005** (26) p. 223-31

- [266] Schulz, U., Menzebach, M., et al., Influence of substrate material on oxidation behavior and cyclic lifetime of EB-PVD TBC systems. *Surf. Coat. Tech.* **2001** (146-147) p. 117-23
- [267] Mevrel, R. and Pichoir, R., Les Revêtements par Diffusion. *Mater. Sci. Eng.* **1987** (88) p. 1-9
- [268] Lehnert, G. and Meinhardt, H., Present state and trend of development of surface coating methods against oxidation and corrosion at high temperatures. *Electrodep. Surf. Treat.* **1972** (1) p. 71-76
- [269] Bungradt, K., Lehnert, G., et al., Protective diffusion layer on nickel and/or cobalt-based alloys **1974** (US3677789) p. 2
- [270] Pint, B.A., Experimental Observations in Support of the Dynamic-Segregation Theory to Explain the Reactive-Element Effect. *Oxid. Met.* **1996** (45) p. 1-37
- [271] Hou, P.Y. and Stringer, J., The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1995** (202) p. 1-10
- [272] Pint, B.A., Optimization of Reactive Element Additions to Improve Oxidation Performance of Alumina-Forming Alloys *J. Am. Ceram. Soc.* **2003** (86) p. 686-95
- [273] Hetmańczyk, M., Swadźba, L., et al., Advanced materials and protective coatings in aero-engines application. *J. Ach. Mater. Manufac.Eng.* **2007** (24) p. 372-81
- [274] Goward, G.W. and Cannon, L.W., Pack Cementation Coatings for Superalloys: a Review of History, Theory, and Practice. *J. Eng. Gas Turb. Power* **1988** (110) p. 150-54
- [275] Pettit, F., Hot Corrosion of Metals and Alloys. *Oxid. Met.* **2011** (76) p. 1-21
- [276] Nicholls, J.R., Designing oxidation-resistant coatings. *JOM* **2000** (52) p. 28-35
- [277] Nicholls, J.R., Simms, N.J., et al., Smart overlay coatings - concept and practice. *Surf. Coat. Tech.* **2002** (149) p. 236-44
- [278] Vande Put, A., Etude de l'influence du platine sur le comportement en oxydation d'un système barrière thermique comprenant une sous couche NiCoCrAlYTa. *Thèse de Doctorat*, **2009** (INP- Toulouse) p. 148
- [279] Viazzi, C., Bonino, J.P., et al., Synthesis by sol-gel route and characterization of Yttria Stabilized Zirconia coatings for thermal barrier applications. *Surf. Coat. Tech.* **2006** (201) p. 3889-93
- [280] Monceau, D., Oquab, D., et al., Thermal Barrier Systems and Multi-Layered Coatings Fabricated by Spark Plasma Sintering for the Protection of Ni-Base Superalloys. *Mater. Sci. Forum* **2010** (654-656) p. 1826-31
- [281] Selezneff, S., Boidot, M., et al., Thermal cycling behavior of EBPVD TBC systems deposited on doped Pt-rich  $\gamma$ - $\gamma'$  bond coatings made by Spark Plasma Sintering (SPS). **2011** (206) p. 1558-65
- [282] Cadoret, Y., Estournes, C., et al., Process for depositing a protective layer on a part. **2010** (WO2010/092298A1) p. 26
- [283] Mevrel, R. and Morbioli, R., MCrAlY coatings. in *High tech materials and finishing 1989: 1st international congress*, **1989** (Berlin (Germany)) p. XXX
- [284] Frances, M., Vilasi, M., et al., Etude de l'oxydation à 850°C de l'alliage NiCoCrAlYTa coulé et projeté au chalumeau plasma sous pression réduite. *Mater. Sci. Eng.* **1987** (88) p. 89-96
- [285] Tawancy, H.M., Abbas, N.M., et al., Role of Y During High-Temperature Oxidation of an M-Cr-Al-Y Coating on an Ni-Base Superalloy. *Surf. Coat. Tech.* **1994** (68) p. 10-16
- [286] Tawancy, H.M., Sridhar, N., et al., Comparative performance of selected bond coats in advanced thermal barrier coating systems. *J. Mater. Sci.* **2000** (35) p. 3615-29
- [287] Crabos, F., Cahier des Charges Techniques LB749 : Revêtement obtenu par codéposition électrolytique. **1999** (Turbomeca-SAFRAN) p. 8
- [288] Pint, B.A., Haynes, J.A., et al., Compositional effects on aluminide oxidation performance : objectives for improved bond coats. in *Superalloys 2000*, **2000** (Champion (USA)) p. 629-38

- [289] Saunders, S.R.J. and Nicholls, J.R., Coatings and Surface Treatments for High-Temperature Oxidation Resistance. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **1989** (5) p. 780-98
- [290] Suzuki, A.S., Kawagishi, K., et al., Effect of Cr on microstructural evolution of aluminized fourth generation Ni-base single crystal superalloys. *Surf. Coat. Tech.* **2012** (206) p. 2769-73
- [291] Gobel, M., Rahmel, A., et al., Interdiffusion between the platinum-modified aluminide coating RT22 and nickel-based single-crystal superalloys at 1000 and 1200°C. *Mater. High Temp.* **1994** (12) p. 301-09
- [292] Fox, P. and Tatlock, G.J., Effect of tantalum additions on oxidation of overlay coated superalloys. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **1989** (5) p. 816-27
- [293] Taylor, T.A. and Bettridge, D.F., Development of alloyed and dispersion-strengthened MCrAlY coatings. *Surf. Coat. Tech.* **1996** (86-87) p. 9-14
- [294] Pint, B.A., Haynes, J.A., et al., Effect of Hf and Y alloy additions on aluminide coating performance. *Surf. Coat. Tech.* **2010** (204) p. 3287-93
- [295] Choquet, P. and Mevrel, R., Microstructure of alumina scales formed on NiCoCrAl alloys with and without Yttrium. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1990** (120-121) p. 153-59
- [296] Smeggil, J.G., Funkenbusch, A.W., et al., A Relationship between Indigenous Impurity Elements and Protective Oxide Scale Adherence Characteristics. *Metall. Trans. A* **1986** (17) p. 923-32
- [297] Itoh, Y. and Tamura, M., Reaction diffusion behaviors for interface between Ni-based super alloys and vacuum plasma sprayed MCrAlY coatings. *J. Eng. Gas Turb. Power* **1999** (121) p. 476-83
- [298] Dahl, K.V., Hald, J., et al., Interdiffusion between Ni-based superalloy and MCrAlY coating. *Defect. Diffus. Forum* **2008** (258 - 260) p. 73-78
- [299] Poquillon, D., Vialas, N., et al., Numerical modelling of diffusion coupled with cyclic oxidation. Application to alumina-forming coatings used for industrial gas turbine blades. *Mater. Sci. Forum* **2008** (595-98) p. 159-68
- [300] Luthra, K.L., Role of dispersed oxides in reducing substrate/coating interdiffusion. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1985** (3) p. 2574-77
- [301] Mazars, P., Manesse, D., et al., Interdiffusion of MCrAlY coating with the substrate. in *31st ASME International Gas Turbine*, **1986** (Düsseldorf (Germany)) p. 715-17
- [302] Matan, N., Cox, D.C., et al., On the kinetics of rafting in CMSX-4 superalloy single crystals. *Acta Mater.* **1999** (47) p. 2031-45
- [303] Biermann, H., Tetzlaff, U., et al., Rafting in monocrystalline nickel-base superalloys induced by shot-peening. *Scripta Mater.* **2000** (43) p. 807-12
- [304] Morinaga, M., Yukawa, N., et al., New phacomp and its applications to alloy design. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 523-32
- [305] Muller, L., Glatzel, U., et al., Modelling thermal misfit stresses in nickel-base superalloys containing high volume fraction of  $\gamma'$  phase. *Acta Metall. Mater.* **1992** (40) p. 1321-27
- [306] Pollock, T.M. and Argon, A.S., Directional coarsening in nickel-base single crystals with high volume fractions of coherent precipitates. *Acta Metall. Mater.* **1994** (42) p. 1859-74
- [307] Diologent, F., Comportement en fluage et en traction de superalliages monocristallins à base de nickel. *Thèse de Doctorat*, **2002** (Université de Paris sud) p. 176
- [308] Kamaraj, M., Rafting in single crystal nickel-base superalloys - An overview. *Sadhana* **2003** (28) p. 115-28
- [309] Caron, P., Benyoucef, M., et al., Creep behaviour at 1050°C of a Re-Containing Single Crystal Superalloy. in *International Symposium on Materials Ageing and Life Management (ISOMALM 2000)*, **2000** (Kalpakam (Inde)) p. XXX

- [310] Grosdidier, T., Etude de la transformation  $\gamma+\gamma'$  de superalliages monocristallins à base Nickel. Influence de sollicitations mécaniques et d'hétérogénéités chimiques. *Thèse de Doctorat*, **1992** (INP-Lorraine) p. 220
- [311] Grosdidier, T., Hazotte, A., et al., On the Dissolution Mechanisms of  $\gamma'$ -Precipitates in Nickel-Based Superalloys. *Scr. Metall. Mater.* **1994** (30) p. 1257-62
- [312] Grosdidier, T., Hazotte, A., et al., Precipitation and dissolution processes in  $\gamma/\gamma'$  single crystal nickel-based superalloys. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1998** (256) p. 183-96
- [313] Troyon, M., Hazotte, A., et al., Modeling the AFM Tip Effect for Quantitative-Analysis of Precipitate Volume Fraction in Nickel-Based Superalloys. *Microsc. Microanal. Microstruct.* **1994** (5) p. 489-99
- [314] Bourhettar, A., Hazotte, A., et al., Atomic force microscopy imaging to measure precipitate volume fraction in nickel-based superalloys. *Mater. Charac.* **1995** (34) p. 265-70
- [315] Buchon, A., Chambrelaud, S., et al., Etude à la sonde atomique de la composition des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  et de la chimie locale des superalliages monocristallins CMSX-2 et AM1. in *Colloque National Superaliage Monocristallin*, **1990** (Nancy (France)) p. 129-40
- [316] Roebuck, B., Cox, D., et al., The temperature dependence of  $\gamma'$  volume fraction in a nickel-based single crystal superalloy from resistivity measurements. *Scripta Mater.* **2001** (44) p. 917-21
- [317] Link, T., Epishin, A., et al., Topography of semicoherent  $\gamma/\gamma'$ -interfaces in superalloys: Investigation of the formation mechanism. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2011** (528) p. 6225–34
- [318] Siret, C., Fluage anisotherme d'alliages pour turbines d'hélicoptères : Développement technique et exploitation scientifique d'un nouveau moyen d'essai. *Thèse de Doctorat*, **2010** (INP-Toulouse) p. 217
- [319] Clement, N., Coujou, A., et al., Local order and associated deformation mechanisms in the  $\gamma$  phase of nickel base superalloys. *Microsc. Microanal. M.* **1996** (7) p. 65-84
- [320] Pettinari, F., Prem, M., et al., Local order in industrial and model  $\gamma$  phases of superalloys. *Acta Mater.* **2001** (49) p. 2549–56
- [321] Pettinari-Sturm, F., Coupeau, C., et al., Activation of dislocation sources in  $\gamma$ -phases of nickel-base superalloys studied by use of atomic-force microscopy and transmission electron microscopy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2004** (387-389) p. 103–08
- [322] Royer, A., Bastie, P., et al., Temperature dependence of the structural order in the  $\gamma'$  phase of nickel base superalloy. *Scripta Mater.* **1999** (40) p. 955-61
- [323] Sims, C.T., Stoloff, N.S., et al., Superalloys II. **1987** (Wiley-Interscience) p. 640
- [324] Zhang, J., Hu, Z., et al., Design and development of hot corrosion-resistant. *Metall. Mater. Trans. A* **1993** (24) p. 2451-64
- [325] Pessah-Simonetti, M. and Caron, P., Role and behaviour of the  $\mu$  phase during deformation of a nickel-based single crystal superalloy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1998** (254) p. 1-12
- [326] Ohe, J. and Wakita, S., Practical method of thermal history analysis by  $\gamma'$  morphology changes in nickel-base superalloy. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 93-102
- [327] Leverant, G., Kear, B., et al., Creep of precipitation-hardened nickel-base alloy single crystals at high temperatures. *Metall. Mater. Trans. B* **1973** (4) p. 355-62
- [328] Tien, J. and Copley, S., The effect of orientation and sense of applied uniaxial stress on the morphology of coherent  $\gamma'$  precipitates in stress annealed nickel-base superalloy crystals. *Metall. Mater. Trans. B* **1971** (2) p. 543-53
- [329] Pearson, D.D., Lemkey, F.F., et al., Stress coarsening of  $\gamma'$  and its influence on creep properties of a single crystal superalloy. in *Superalloys 1980*, **1980** (Champion (USA)) p. 513-20
- [330] Veron, M., Bréchet, Y., et al., Directional coarsening of Ni-based superalloys : computer simulation at the mesoscopic level. *Acta Mater.* **1996** (44) p. 3633-41

- [331] Cheng, K.Y., Jo, C.Y., et al., Influence of applied stress on the  $\gamma/\gamma'$  directional coarsening in a single crystal superalloy. *Mater. Design* **2010** (31) p. 968-71
- [332] Ning Zhou, M.S., Simulation study of directional coarsening (rafting) of  $\gamma'$  in single crystal. *Thèse de Doctorat*, **2008** (The Ohio State University) p. 222
- [333] Racine, A. and Hazotte, A., Chemical composition around  $\gamma/\gamma'$  interface in single crystal nickel-based superalloys in the early stage of creep. *J. Phys. IV* **1993** (3) p. 355-58
- [334] Blavette, D., Letellier, L., et al., Concentration gradients near heterophase boundaries in crept single crystal nickel base superalloys. *Microsc. Microanal. M.* **1996** (7) p. 185-93
- [335] Hemmersmeier, U. and Feller-Kniepmeier, M., Element distribution in the macro- and microstructure of nickel base superalloy CMSX-4. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **1998** (248) p. 87-97
- [336] Feller-kniepmeier, M. and Link, T., Correlation of Microstructure and Creep Stages in the (100) Oriented Superalloy Srr-99 at 1253K. *Metall. Trans. A* **1989** (20) p. 1233-38
- [337] Pollock, T.M. and Argon, A.S., Creep Resistance of Cmsx-3 Nickel-Base Superalloy Single-Crystals. *Acta Metall. Mater.* **1992** (40) p. 1-30
- [338] Probst-Hein, M., Dlouhy, A., et al., Interface dislocations in superalloy single crystals. *Acta Mater.* **1999** (47) p. 2497-510
- [339] Eggeler, G. and Dlouhy, A., On the formation of  $\langle 010 \rangle$ -dislocations in the  $\gamma$ -phase of superalloy single crystals during high temperature low stress creep. *Acta Mater.* **1997** (45) p. 4251-62
- [340] Kolbe, M., Dlouhy, A., et al., Dislocation reactions at  $\gamma/\gamma'$ -interfaces during shear creep deformation in the macroscopic crystallographic shear system (001)[110] of CMSX6 superalloy single crystals at 1025°C. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1998** (246) p. 133-42
- [341] Tian, S.G., Zhou, H.H., et al., Formation and role of dislocation networks during high temperature creep of a single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2000** (279) p. 160-65
- [342] Nategh, S. and Sajjadi, S.A., Dislocation network formation during creep in Ni-base superalloy GTD-111. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2003** (339) p. 103-08
- [343] Mughrabi, H., Microstructural aspects of high temperature deformation of monocrystalline nickel base superalloys: some open problems. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **2009** (25) p. 191-204
- [344] Srinivasan, R., Eggeler, G.F., et al.,  $\gamma'$ -cutting as rate-controlling recovery process during high-temperature and low-stress creep of superalloy single crystals. *Acta Mater.* **2000** (48) p. 4867-78
- [345] Epishin, A. and Link, T., Mechanisms of high-temperature creep of nickel-based superalloys under low applied stresses. in *Superalloys 2004*, **2004** (Champion (USA)) p. 137-43
- [346] Biermann, H., Grossmann, B.V., et al., Microbeam synchrotron radiation diffraction study of a monocrystalline Nickel-base turbine blade after service. *Scripta Mater.* **1997** (37) p. 1309-14
- [347] Biermann, H., Von Grossmann, B., et al., Determination of local strains in a monocrystalline turbine blade by microbeam X-ray diffraction with synchrotron radiation. *Acta Mater.* **2000** (48) p. 2221-30
- [348] Pieraggi, B. and Dabosi, F., High-temperature oxidation of a single crystal Ni-base superalloy. *Mater. Corros.* **1987** (38) p. 584-90
- [349] Gobel, M., Rahmel, A., et al., The isothermal-oxidation behavior of several nickel-base single-crystal superalloys without and with coatings. *Oxid. Met.* **1993** (39) p. 231-61
- [350] Bouhanek, K., Oquab, D., et al., Oxydation à haute température de superalliages réfractaires monocristallins. in *Colloque Superalliages monocristallins*, **1995** (Toulouse (France)) p. XXX
- [351] Bouhanek, K. and Pieraggi, B., High temperature oxidation of single crystals superalloys. *Oxid. Met.* **1998** p.

- [352] Rapp, R.A., Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals. *Mater. Sci. Eng.* **1987** (87) p. 319-27
- [353] Meier, G.H., A review of advances in high-temperature corrosion. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1989** (120-121) p. 1-11
- [354] Rapp, R.A. and Zhang, Y.S., Hot Corrosion of materials: Fundamental Studies. *JOM* **1994** (46) p. 47-55
- [355] Bornstein, N., Reviewing sulfidation corrosion—Yesterday and today. *JOM* **1996** (48) p. 37-39
- [356] Monceau, D., Crabos, F., et al., Effects of bond-coat preoxidation and surface finish on isothermal and cyclic oxidation, high temperature corrosion and thermal shock resistance of TBC systems. in *Colloque international sur la corrosion et la protection des matériaux à haute température No. 5*, **2001** (Les Embiez (France)) p. 607-14
- [357] Bouhanek, K., Oxydation à haute température de superalliages monocristallins. *Thèse de Doctorat*, **1997** (INP-Toulouse) p. 197
- [358] Huntz, A.M., Boumaza, A., et al., Improvement of the Oxidation Resistance of Superalloys by Low-Pressure, Plasma-Sprayed MCrAlYTa Coatings. I. *Oxid. Met.* **1988** (30) p. 141-83
- [359] Huntz, A.M., The role of active elements in the oxidation behavior of high temperature metals and alloys. **1989** (Elsevier Applied Science) p. 81-109
- [360] Caron, P., Naveos, S., et al., Improvement of the cyclic-oxidation behaviour of uncoated nickel based single crystal superalloys. in *Materials for Advanced Power Engineering*, **1994** (Liège (Belgium)) p. 1185-94
- [361] Bensch, M., Sato, A., et al., Modeling of the Influence of Oxidation on Thin-Walled specimens of Single Crystal Superalloys. in *Superalloys 2012*, **2012** (Champion (USA)) p. 331-40
- [362] Choquet, P., Etude de l'oxydation à haute température de dépôts d'alliages Ni(Co)CrAl réalisés par pulvérisation cathodique. Influence des éléments d'addition Y, Hf et Zr. *Thèse de Doctorat*, **1987** (Université de Paris-Sud) p. 176
- [363] Saeidi, S., Microstructure, Oxidation & Mechanical Properties of As-sprayed and Annealed HVOF & VPS CoNiCrAlY Coatings. *Thèse de Doctorat*, **2010** (University of Nottingham) p. 259
- [364] Kasai, K., Murakami, H., et al., Effect of Surface Treatment and Crystal Orientation on Microstructural Changes in Aluminized Ni-Based Single-Crystal Superalloy *Mater. Trans.* **2011** (52) p. 1768-72
- [365] Das, D.K., Murphy, K.S., et al., Formation of Secondary Reaction Zones in Diffusion Aluminide-Coated Ni-Base Single-Crystal Superalloys Containing Ruthenium. *Metall. Mater. Trans. A* **2008** (39) p. 1647-57
- [366] Cavaletti, E., Etude et développement de nouveaux revêtements avec barrière de diffusion pour application sur aubes de turbines à gaz en superalliage à base de nickel. **2009** (INP) p. 265
- [367] Lavigne, O., Ramusat, C., et al., Relationships between microstructural instabilities and mechanical behaviour in new generation nickel-based single crystal superalloys. in *Superalloys 2004*, **2004** (Champion (USA)) p. 667-75
- [368] Schlichting, J., Mechanische Verträglichkeit von Schichtverbundstoffen im Hochtemperatur-Korrosionsfall. *Materwiss. Werkst.* **1976** (7) p. 338-40
- [369] Hebsur, M.G. and Miner, R.V., High temperature tensile and creep behaviour of low pressure plasma-sprayed Ni-Co-Cr-Al-Y coating alloy. *Mater. Sci. Eng.* **1986** (83) p. 239-45
- [370] Taylor, T. and Foster, J., Thermal expansion of Tribomet MCrAlY coatings. *Surf. Coat. Tech.* **2006** (201) p. 3819-23
- [371] Hemker, K.J., Mendis, B.G., et al., Characterizing the microstructure and mechanical behavior of a two-phase NiCoCrAlY bond coat for thermal barrier systems. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **2008** (483-484) p. 727-30

- [372] Pearcey, B.J., Kear, B.H., et al., Correlation of Structure with Properties in a Directionally Solidified Nickel-Base Superalloy. *ASM Trans Q* **1967** (60) p. 634-45
- [373] Pessah-Simonetti, M., Caron, P., et al., Effect of a long-term prior aging on the tensile behaviour of a high-performance single crystal superalloy. *J. Phys. IV* **1993** (03) p. 347-50
- [374] Raj, S.V., Noebe, R.D., et al., Observations on the brittle to ductile transition temperature of B2 nickel aluminides with and without zirconium. *Scripta Metall. Mater.* **1989** (23) p. 2049-54
- [375] Davis, J.R., Protective Coatings for Superalloys. **1997** p. 335-44
- [376] Czech, N., Schmitz, F., et al., Thermal Mechanical Fatigue Behavior of Advanced Overlay Coatings. *Mater. Manuf. Process.* **1995** (10) p. 1021-35
- [377] Brindley, W.J. and Whittenberger, J.D., Stress relaxation of low pressure plasma-sprayed NiCrAlY alloys. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1993** (163) p. 33-41
- [378] Seetharaman, V. and Cetel, A.D., Thickness Debit in Creep Properties of PWA 1484. in *Superalloys 2004*, **2004** (Champion (USA)) p. 207-14
- [379] Wereszczak, A.A., Hemrick, J.G., et al., Stress relaxation of MCrAlY bond coat alloys as a function of temperature and strain in *The 1998 International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition*, **1998** (Stockholm (Sweden)) p. XXX
- [380] Taylor, M.P., Evans, H.E., et al., Creep properties of a Pt-aluminide coating. **2006** (54) p. 3241-52
- [381] Hwang, S.K., Hull, F.C., et al., Effects of the alloying elements on the thermal expansion coefficients of nonmagnetic Ni base alloy and austenitic steels. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 785-94
- [382] Vogel, F., Propriétés physiques des Monocristaux, note technique n°5966. **1999** (Turbomeca-SAFRAN) p. XXX
- [383] Taylor, T.A. and Walsh, P.N., Thermal expansion of MCrAlY alloys. *Surf. Coat. Tech.* **2004** (177-178) p. 24-31
- [384] Wills, V.A. and McCartney, D.G., A comparative study of solidification features in nickel-base superalloys: microstructural evolution and microsegregation. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1991** (145) p. 223-32
- [385] Hazotte, A. and Lacaze, J., Chemically oriented  $\gamma'$  plate development in a nickel base superalloy. *Scripta Metall.* **1989** (23) p. 1877-82
- [386] Peng, Z.F., Ren, Y.Y., et al., Directional coarsening of  $\gamma'$  precipitates in typical regions of original dendritic structure of CMSX-2. *Scripta Mater.* **2000** (42) p. 1059-64
- [387] Liu, J.L., Jin, T., et al., Effect of thermal exposure on stress rupture properties of a Re bearing Ni base single crystal superalloy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2010** (527) p. 890-97
- [388] Epishin, A., Link, T., et al., Kinetics of the topological inversion of the  $\gamma/\gamma'$ -microstructure during creep of a nickel-based superalloy. *Acta Mater.* **2001** (49) p. 4017-23
- [389] Milhet, X., Arnoux, M., et al., On the influence of the dendritic structure on the creep behavior of a Re-containing superalloy at high temperature/low stress. *Mater. Sci. Eng. A* **2012** (546) p. 139-45
- [390] Murakumo, T., Kobayashi, T., et al., Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various  $\gamma'$  volume fraction. *Acta Mater.* **2004** (52) p. 3737-44
- [391] MacKay, R.A. and Ebert, L.J., Factors which influence directional coarsening of  $\gamma'$  during creep in nickel-base superalloy single crystals. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 135-44
- [392] Shah, D.M. and Duhi, D.N., The effect of orientation, temperature and  $\gamma'$  size on the yield strength of single crystal nickel base superalloy. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 105-14

- [393] Quested, P.N. and McLean, M., Solidification morphologies in directionally solidified superalloys. *Mater. Sci. Eng.* **1984** (65) p. 171-80
- [394] Link, T., Zabler, S., et al., Synchrotron tomography of porosity in single-crystal nickel-base superalloys. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2006** (425) p. 47-54
- [395] Bachelet, E. and Lesoult, G., Quality of Castings of Superalloys. in *High Temperature Alloys for Gas Turbines*, **1978** (Liège (Belgium)) p. 665-99
- [396] Epishin, A., Link, T., et al., Investigation of porosity in single-crystal Nickel-base superalloys. in *Materials for Advanced Power Engineering 2002*, **2002** (Liège (Belgium)) p. 217-26
- [397] Bokstein, B.S., Epishin, A., et al., Model for the porosity growth in single-crystal nickel-base superalloys during homogenization. *Scripta Mater.* **2007** (57) p. 801-04
- [398] Whitesell, H.S. and Overfelt, R.A., Influence of solidification variables on the microstructure, macrosegregation, and porosity of directionally solidified Mar-M247. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2001** (318) p. 264-76
- [399] Roskosz, S. and Adamiec, J., Methodology of quantitative evaluation of porosity, dendrite arm spacing and grain size in directionally solidified blades made of CMSX-6 nickel alloy. *Mater. Charac.* **2009** (60) p. 1120-26
- [400] Srivastava, A. and Needleman, A., Porosity evolution in a creeping single crystal. *Model. Simul. Mater. Sc.* **2012** (20) p. XXX
- [401] Zhang, J., Li, J., et al., Effect of Solidification Parameters on the Microstructure and Creep Property of a Single Crystal Ni-base Superalloy. *J. Mater. Sci. Technol.* **2010** (26) p. 889-94
- [402] Link, T., Epishin, A., et al., Investigation of microporosity in single-crystal nickel base superalloys by different experimental techniques. **2002**
- [403] Shui, L., Tian, S., et al., Influence of pre-compression on microstructure and creep characteristic of a single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2006** (418) p. 229-35
- [404] Shui, L., Jin, T., et al., Influence of precipitate morphology on tensile creep of a single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2007** (454-455) p. 461-66
- [405] Ott, M. and Mughrabi, H., Dependence of the high-temperature low-cycle fatigue behaviour of the monocrystalline nickel-base superalloys CMSX-4 and CMSX-6 on the  $\gamma/\gamma'$ -morphology. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1999** (272) p. 24-30
- [406] Tetzlaff, U. and Mughrabi, H., Enhancement of the High Temperature Tensile Creep Strength of Monocrystalline Nickel-Base Superalloys by Pre-rafting in Compression. in *Superalloys 2000*, **2000** (Champion (USA)) p. 273-82
- [407] Lombard, J.P., MAIA - Projet fédérateur de recherches en mécanique du groupe SAFRAN : avancées et perspectives. **2010** (Source électronique)
- [408] Dupre, J.-P. and Vernault, C., Cahier des Charges Techniques LA718 : Réception de l'alliage NwC8TA6AKD (MC2) - Matière pour refusion pour pales monocristallines. **2001** (Turbomeca-SAFRAN) p. 6
- [409] Touratier, F., Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement du superalliage à base de nickel MC2 en fluage aux hautes températures. *Thèse de Doctorat*, **2008** (INP-Toulouse) p. 209
- [410] Brucelle, O., Etude de l'effet de la microstructure sur la résistance à la corrosion sous contrainte en milieu primaire R.E.P. de l'alliage 718. *Thèse de doctorat*, **2001** (Institut National Polytechnique de Toulouse) p.
- [411] Gourgues, A., Interactions mécanique-oxydation à haute température dans l'alliage 600 : application à la fissuration dans le milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression. *Thèse de Doctorat*, **1997** (Ecole Nationale des Mines de Paris) p.



- [412] Debuigne, J., Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal. *Métaux Corrosion-Industrie* **1967** (499) p. 90-258
- [413] Abriata, J.P., Garces, J., et al., The O-Zr (Oxygen-Zirconium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1986** (7) p. 116-24
- [414] Dong, H. and Li, X.Y., Oxygen boost diffusion for the deep case hardening of titanium alloys. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2000** (280) p. 303-10
- [415] Aremco, Fiche technique colle haute température aremco **2010** (Aremco) p.
- [416] Caron, P., Données internes ONERA. **XXXX** (ONERA) p.
- [417] Raffaitin, A., Crabos, F., et al., Advanced burner-rig test for oxidation-corrosion resistance evaluation of MCrAlY/superalloys systems. *Surf. Coat. Tech.* **2006** (201) p. 3829-35
- [418] Cormier, J., Milhet, X., et al., Effect of very high temperature short exposures on the dissolution of the  $\gamma'$  phase in single crystal MC2 superalloy. *J. Mater. Sci.* **2007** (42) p. 7
- [419] Cormier, J. and Cailletaud, G., Constitutive modeling of the creep behavior of single crystal superalloys under non-isothermal conditions inducing phase transformations. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2010** (527) p. 6300-12
- [420] Fedorova, E., Monceau, D., et al., Quantification of growth kinetics and adherence of oxide scales formed on Ni-based superalloys at high temperature. **2010** (52) p. 3932-42
- [421] Sun, E., Heffernan, T., et al., Stress Rupture and Fatigue in Thin Wall Single Crystal Superalloys with Cooling Holes. in *Superalloys2012*, **2012** (Champion (USA)) p. 353-62
- [422] Taylor, A. and Floyd, R.W., The constitution of nickel-rich alloys of the Ni-Al-Cr system. *J. Inst. Metal.* **1952** (81) p. 451-64
- [423] Goti, R., Comportement et endommagement en fluage à haute température de parois minces en superalliages monocristallins : influence du cyclage thermique et du revêtement MCrAlY *Thèse de doctorat*, **2013** (INPT)
- [424] Raffaitin, A., Monceau, D., et al., Cyclic oxidation of coated and uncoated single-crystal nickel-based superalloy MC2 analysed by continuous thermogravimetry analysis. *Acta Mater.* **2006** (54) p. 4473-87
- [425] Tolpygo, V.K. and Clarke, D.R., Microstructural evidence for counter-diffusion of aluminum and oxygen during the growth of alumina scales. *Mater. High Temp.* **2003** (20) p. 261-71
- [426] Hindam, H.M. and Smeltzer, W.W., Growth and microstructure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on  $\beta$ -NiAl. *J. Electrochem. Soc.* **1980** (127) p. 1630-35
- [427] Royer, A. and Bastie, P., A non-destructive technique for the microstructural investigation of nickel base single crystal superalloys: high resolution diffraction of high energy synchrotron radiation. *Scripta Mater.* **1997** (36) p. 1151-59
- [428] Goti, R., Viguier, B., et al., Thermal cycling creep behaviour of single crystal nickel-based superalloy. in *CREEP2012*, **2012** (Kyoto (Japan)).



**Titre :**

Mesure et Evolution des gradients de propriétés mécaniques dans le système superalliage à base de nickel MC2 revêtus MCrAlY

**Mots clés :**

Superalliages, Interdiffusion, Fluage, Eprouvettes ultra-minces

**Résumé :**

Les superalliages monocristallins à base de nickel sont couramment utilisés dans la fabrication des aubes de turbines à gaz aéronautiques. En service, ces pièces mécaniques sont soumises à des sollicitations mécaniques et thermiques sévères. La composition chimique et la microstructure de ces superalliages monocristallins ont été optimisées à travers différentes générations d'alliages dans le but de résister au fluage à des températures supérieures à 1100°C. Pour protéger ces matériaux des agressions environnementales (oxydation isotherme et cyclique à très haute température, corrosion à moyenne et haute température), les aubes de turbine sont généralement revêtues d'une couche de NiAlPt ou de MCrAlY (M=Ni, Co). Le procédé de dépôt et les traitements thermomécaniques entraînent la formation d'une zone d'interdiffusion entre le revêtement et le substrat. De plus, la microstructure des différentes zones (le superalliage, le revêtement et la zone d'interdiffusion) évolue en service du fait de l'effet combiné des sollicitations mécaniques et thermiques. De telles évolutions sont susceptibles d'affecter localement les propriétés mécaniques des aubes de turbine.

Les revêtements MCrAlY ont fait l'objet de nombreuses études portant sur l'oxydation et la corrosion à haute température. L'abatement des propriétés mécaniques du superalliage du fait de la présence du revêtement a été largement étudié sur le système complet, c'est à dire le superalliage revêtu. Ces études ont eu pour but d'estimer une épaisseur de superalliage qui soit considérée comme non porteuse de la charge, et ce indépendamment de la taille de la zone d'interdiffusion. L'affinement des modèles prédictifs de comportement mécanique et de durée de vie des matériaux requiert une base de données relative aux propriétés locales et à leur évolution au cours du vieillissement. Ces données n'étaient pas disponibles jusqu'à ce jour.

Ce travail a donc porté sur la caractérisation microstructurale et mécanique de la zone d'interdiffusion du système MC2 revêtu de NiCoCrAlYTaNi par co-déposition électrolytique. Des éprouvettes de traction ont été extraites des différentes zones de ce système à gradient de propriétés à l'état de réception et aussi dans des états vieillis avec ou sans contrainte appliquée. Elles ont été ensuite testées mécaniquement à haute température dans des conditions environnementales optimisées de façon à limiter les effets induits par l'oxydation sur le comportement mécanique d'éprouvettes aussi minces. Ces échantillons de 20 à 400 µm d'épaisseur ont été obtenus en utilisant une machine de rodage afin de limiter l'impact de la méthode d'usinage sur l'état de contrainte résiduel. Deux bancs d'essais mécaniques ont spécialement été développés dans le cadre de cette étude pour réaliser des essais de fluage et de traction sur ces échantillons ultra-minces sous atmosphère contrôlée jusqu'à 1200°C. Les résultats obtenus sur ces échantillons minces ont été comparés aux résultats d'essais conduits sur des éprouvettes massives. L'effet « paroi mince » a été exploré parallèlement afin de statuer sur la possibilité d'utiliser ces données pour décrire le gradient de comportement du système.

**Title :**

Measurement and Evolution of the gradient of mechanical properties in  
MCrAlY coated MC2 nickel based superalloy system

**Keywords :**

Superalloys, Interdiffusion, Creep, ultra-thin specimens

**Abstract :**

Monocrystalline nickel based superalloys are the most suitable materials for the design of high performance turbine blades. In service, these mechanical parts undergo both harsh mechanical and thermal solicitations. The chemical composition and also microstructure of these superalloys have been optimized through different generations to resist creep deformation at temperature higher than 1373K. To protect these materials from environment stresses (isothermal and cyclic oxidation at high temperature, intermediate temperature corrosion) blades are generally coated with a NiAlPt or MCrAlY layer (M=Ni, Co). Both deposition process and thermomechanical treatment generate an interdiffusion zone (IDZ) between the coating and the substrate. Moreover, the microstructure of the different strata (superalloy, coating and interdiffusion zone) evolve in service due to the combine effect of high temperature and stress. Such evolutions may locally affect the mechanical properties of turbine blades.

MCrAlY coatings have been studied extensively from an oxidation and hot corrosion point of view. The drop of mechanical properties of superalloys because of the presence of coating has been investigated on full system, so that to say the coated superalloy. These study aims to estimate a none bearing thickness of the superalloy independently from the size of the interdiffusion zone. Refinement of predictive models on mechanical behaviour and lifetime of materials require data relative to local properties and their evolution when ageing. These data were not available until now.

Hence, this work deals with microstructural and mechanical characterisation of the interdiffusion zone of the system MC2 coated with NiCoCrAlYT<sub>a</sub> by electrochemical codeposition. Tensile specimens were extracted from the different zones of this functionally graded material on “as received” state and after ageing with and without applied stress. Then, these specimens were mechanically tested at high temperature in optimised controlled atmosphere in order to prevent ultrathin specimens from oxidation effects on the mechanical behaviour. These specimens in a range of 20 to 400µm thick were obtained by use of a lapping machine in order to limit the impact of gritting on residual stress. Two mechanical test rigs were especially designed for this study to perform creep and tensile testing on these ultrathin specimens under controlled atmosphere at temperature up to 1473K. Results obtained from these ultrathin specimens were compared with testing conducted on bulk materials. The “size effect” was explored in parallel so that to conclude on the feasibility of using these data to quantify the behaviour gradient of this system.